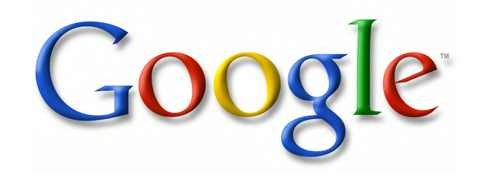


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

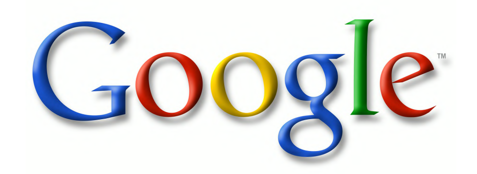
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

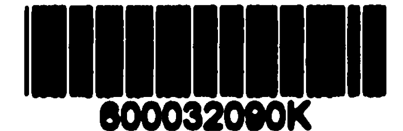
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.





1935 e. 146/1



N. V. Sidgwick
Lincoln
June 1902

P. T. Blanshard

...ington.
August 1877.

Professor


600032090K



N. V. Sidgwick
Lincoln
June 1902

C. T. Blanshard.
Leamington.
August 1877.

2 Vols

3/6 3/= carry

c/2

c

2

d2

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

DRITTER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1 8 5 4.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. HERMANN KOLBE,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 5 4.

Das Uebersetzungsrecht ist vorbehalten.

Vorwort.

Das vorliegende Werk ist ursprünglich bestimmt, zu dem Lehrbuch der Chemie von Graham-Otto, von dessen unorganischem Theil in rascher Aufeinanderfolge drei Auflagen erschienen sind, die Fortsetzung zu bilden. Da die Ausarbeitung dieser verschiedenen Auflagen und vielfache andere Berufspflichten die Thätigkeit des Medicinalraths Prof. Otto so sehr in Anspruch nahmen, dass ihm für die Bearbeitung des organischen Theils nicht die nöthige Musse blieb, so hegte derselbe im Einverständniss mit dem Verleger schon seit längerer Zeit den Wunsch, dass ein Anderer das Werk durch Abfassung der noch fehlenden organischen Chemie beendigen möchte. Ich habe mich dieser Aufgabe um so lieber unterzogen, als gegenwärtig mehr denn je ein Bedürfniss nach einem grösseren Lehrbuch der Chemie vorhanden ist.

Diese Arbeit ist übrigens eine durchaus selbstständige und nach eignem Plane ausgeführte, welche nur durch die äussere Verbindung mit der Graham-Otto'schen unorganischen Chemie zusammenhängt, mit der in England erschienenen organischen Chemie von Graham aber nicht in der mindesten Beziehung steht.

Hinsichtlich der Darstellung des Gegenstandes bemerke ich, dass mir das Lehrbuch der Chemie von Berzelius als Vorbild gedient hat. Ich habe, wie er, vorzugsweise den erzählenden Styl gewählt, und mich besonders bemüht, die Beschreibungen der Be-

reitungsmethoden bei den wichtigeren organischen Verbindungen in ihren Details so deutlich und ausführlich zu geben, dass der Anfänger in den Stand gesetzt wird, selbstständig darnach zu verfahren. Es schien mir deshalb auch zweckmässig, die Form und Zusammenstellung der Apparate hie und da durch Illustrationen zu veranschaulichen, zu deren Herstellung der Verleger seine reichen Hülfsmittel bereitwilligst zur Disposition gestellt hat.

Anstatt, wie es gewöhnlich geschieht, die analytischen Methoden gleich zu Anfang zu erörtern, habe ich es vorgezogen, ihre Beschreibung dem Lehrbuch als Anhang anzufügen, weil der Lernende meist erst dann anfängt, Interesse dafür zu gewinnen, nachdem er sich mit dem Material selbst bekannt gemacht hat. Nach kurzen einleitenden allgemeineren Betrachtungen, so weit sie zum Verständniss des Nachfolgenden unentbehrlich sind, bin ich gleich zu dem speciellen Theil übergegangen.

Ich habe in jenem einleitenden Theil schon meinen wissenschaftlichen Standpunkt bezeichnet. Indem ich die Radikaltheorie als das sicherste Fundament des heutigen Lehrgebäudes der Chemie betrachte, bekenne ich mich zugleich als Anhänger der conservativen Partei unserer Wissenschaft, welche an dem, was sich bewährt hat, so lange festhält, bis sich etwas Besseres an die Stelle setzen lässt, und welche mit Vorsicht und strenger Kritik prüft, ehe sie neuen Hypothesen Eingang gestattet. — In entgegengesetzter Richtung haben sich in den letzten Decennien mit wenigen rühmlichen Ausnahmen besonders französische Chemiker durch das Streben hervorgethan, das Bestehende über den Haufen zu stürzen, und auf Grund vereinzelter Beobachtungen neue Hypothesen aufzubauen, welche, weil sie der umsichtigen wissenschaftlichen Begründung entbehrten, nach der Reihe meist eben so bald wieder aufgegeben worden sind. Je weniger diese Theorien inneren Gehalt besitzen, desto mehr pflegen sie mit dem Schein der Unfehlbarkeit ausgestattet zu werden, wodurch besonders der Anfänger und weniger Erfahrene sich so leicht bestechen lässt.

Aus diesem Grunde schien es mir angemessen, in einem besonderen Capitel „geschichtliche Bemerkungen zur Radikaltheorie“

(S. 31 ff.) die wichtigsten jener Theorien etwas ausführlicher zu besprechen, als man es vielleicht in einem Lehrbuch erwartet. Ich halte mich dadurch der Mühe und Verpflichtung überhoben, ihrer später weiter zu gedenken. Minder wichtige glaubte ich ganz mit Stillschweigen übergehen zu dürfen.

Bei Abfassung eines chemischen Lehrbuchs ist eine gewisse Selbstüberwindung erforderlich, um nicht Hypothesen, welche man selbst für die wahrscheinlich richtigen hält, die aber noch der weiteren Begründung bedürfen, zu bevorzugen. Ich habe mich bestrebt, nicht in diesen Fehler zu verfallen, aber ich habe es nicht eben so über mich vermocht, wie es in einem neueren Werke (*Traité de Chimie organique*, *par Charles Gerhardt*) geschehen ist, Ansichten in den Vordergrund zu stellen, welche von dem Verfasser selbst für falsch gehalten werden.

Marburg, im Mai 1854.

H. Kolbe.



Inhalt des ersten Bandes.

Seite

Druckfehler.

Seite 11 Zeile 12 v. u. lies: Butylengas statt: Valylengas.
„ 57 „ 8 v. o. lies: Homologen des ölbildenden Gases statt: homologen des ölbildenden Gasen.
„ 95 „ 13 v. u. lies: 3 Atome statt: 6 Atome.
„ 107 „ 20 v. o. lies: $HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$ statt: $HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + HO$.
„ 136 „ 20 v. o. lies: C_{80} statt: C_{30}.
„ 140 „ 13 v. u. lies: salpetrigsauren statt: salpetersauren.
„ 193 „ 9 v. o. lies: rohes statt: rothes.
„ 249 „ 17 v. u. lies: Methyloxyds statt: Aethyloxyds.
„ 330 „ 4 v. u. lies: $\underbrace{HO.C_{36}H_{33}O_5}_{\text{Ricinusölsäure}}$ statt: $\underbrace{KO.C_{36}H_{33}O_5}_{\text{ricinusöls. Kali.}}$
„ 349 „ 12 v. u. lies: ein luftverdünnter Raum statt: eine luftverdünnte Säure.
„ 432 „ 5 v. o. lies: Girard statt: Gerhardt.
„ 591 „ 19 v. u. lies: 2 H statt: 2 HO.
„ 785 „ 5 v. u. lies: sehr rascher statt: schwacher.
„ 787 „ 19 v. o. lies: $\underbrace{HO.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Oxypropionsäure}}$ statt: $\underbrace{HO.\left(C\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Oxypropionsäure.}}$
„ 908 „ 6 v. o. lies: Caprylalkohol statt: Caproylalkohol.
„ 915 „ 15 v. o. lies: Caprylalkohol statt: Caproylalkohol.

Organische Chemie.

Allgemeine Betrachtungen.

Gegenstand der organischen Chemie.

Die Unterscheidung zwischen unorganischen und organischen chemischen Verbindungen hat ihren Ursprung in der vor nicht sehr langer Zeit allgemein verbreiteten Vorstellung, dass die Verbindungen, welche die Organe der Thier- und Pflanzenkörper zusammensetzen, oder von diesen Organen selbst gebildet werden, einer ganz besonderen, ausschliesslich den lebenden, organisirten Wesen innewohnenden, räthselhaften Kraft, der sogenannten Lebenskraft, ihre Entstehung verdanken. Das Misslingen früherer Versuche, durch den Organismus erzeugte chemische Verbindungen aus ihren Elementen künstlich zusammenzusetzen, und die fast allen Körpern organischen Ursprungs eigenthümliche leichte Zersetzbarkeit, die sich besonders deutlich in den Gährungs- und Verwesungserscheinungen Kund giebt und bei Anwendung höherer Temperaturen mit dem Verkohlungsprocess endigt, haben nur zur Befestigung der Ansicht dienen können, dass jene ganz besonderen und anderen Verbindungsgesetzen unterworfen seien, als denjenigen, welche die unorganische Natur beherrschen. Allgemein hatte die Ueberzeugung Raum gewonnen, dass man nicht eher dahin gelangen werde, organische Verbindungen künstlich darzustellen, bis man die Organe selbst, durch die sie erzeugt werden, mit ihren durch die Lebenskraft bedingten Functionen künstlich hervorzubringen im Stande sein werde, ein Problem, dessen Lösung noch jetzt für unerreichbar gehalten wird.

Hierdurch war zugleich eine naturgemässe Grenzlinie gegeben für die Scheidung der Stoffe der unbelebten Natur von denen organischen Ursprungs, zu welchen letzteren man noch die durch künstliche Metamorphosen daraus abgeleiteten chemischen Verbindungen gezählt hat, welche den Producten der totalen Zerstörung voraufgehen.

Epochemachend und folgenreich für unsere Ansichten über die Natur der organischen Verbindungen war daher die im Jahre 1828 von Wöhler gemachte Entdeckung, dass der Harnstoff, den man früher nur als Product des thierischen Organismus kannte, auf sogenanntem künstlichen

Wege fast unmittelbar aus seinen Elementen zusammengesetzt werden kann. Mit dieser wichtigen Entdekung, welcher bald darauf noch mehrere ähnliche gefolgt sind, war die natürliche Scheidewand, welche bis dahin die organischen Verbindungen von den unorganischen trennte, gefallen; man konnte den bisherigen Principien gemäss den Harnstoff nicht mehr der organischen Chemie ausschliesslich angehörend betrachten, und einer Classification der chemischen Verbindungen in organische und unorganische — in der früheren Bedeutung — fehlte daher der naturgemässe Grund.

Die ganz eigenthümliche chemische Natur, wodurch fast sämmtliche Körper organischen Ursprungs sich vor den unorganischen Stoffen auszeichnen, macht gleichwohl bei Aufstellung eines Lehrgebäudes der Chemie immer noch im hohen Maasse das Bedürfniss fühlbar, jene auch fernerhin von diesen getrennt zu behandeln. Um diesem Bedürfniss zu genügen, ist es aber durchaus nothwendig, dass man, nachdem einmal die einzige natürliche Scheidewand gefallen ist, von der ursprünglichen Bedeutung des Wortes „organisch" in der Chemie abstrahire, und dass man eine andere, willkürliche Grenzlinie ziehe, am besten eine solche, wodurch alle die Verbindungen, welche man von früher her als organische zu betrachten gewohnt gewesen ist, und die deren eigenthümliche Charaktere besitzen, möglichst scharf von den unorganischen geschieden werden. Wir gelangen hierbei am besten zum Ziele, wenn wir ein solches neues Classificationsprincip auf die Thatsache stützen, dass allen Verbindungen organischen Ursprungs das eine Element, der Kohlenstoff, gemeinsam ist, und darin übereinkommen, zu den organischen Verbindungen diejenigen zu zählen, welche Kohlenstoff enthalten.

Wir definiren die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Diese Classification ist willkürlich und darum vielleicht nicht mit Unrecht unwissenschaftlich zu nennen; allein sie bewährt sich als praktisch und dem Bedürfnisse der Zeit entsprechend. Auch steht der Kohlenstoff unter allen Elementen in jeder Hinsicht so einzig und ausgezeichnet da, dass eine gesonderte Behandlung seiner Verbindungen schon dadurch gerechtfertigt erscheinen muss, was keiner der anderen Grundstoffe mit gleichem Rechte für sich beanspruchen kann.

Unter den Kohlenstoffverbindungen schliessen sich indess einige wenige, namentlich das Kohlenoxyd, Chlorkohlenoxyd, die Kohlensäure nebst der Chlorkohlensäure und Carbamidsäure, ferner der Schwefelkohlenstoff und das Cyan, so eng an die unorganischen Verbindungen an, dass man sie von diesen füglich nicht trennen kann. Wie man sieht, sind dies gerade diejenigen Kohlenstoffverbindungen, welche sich direct aus ihren Elementen hervorbringen lassen, und welche (mit Ausnahme des Cyans) in einfacher Verbindung nur 1 At. Kohlenstoff enthalten, weshalb auch Gmelin (Handbuch der Chemie), welcher das Cyan in der

organischen Chemie abhandelt, organische chemische Körper die Kohlenstoffverbindungen nennt, welche mehr als 1 At. Kohlenstoff enthalten.

Wie jedes Princip, streng durchgeführt, in der Praxis auf Schwierigkeiten stösst, welche Ausnahmen erheischen, so würde man auch die aufgezählten Kohlenstoffverbindungen nur gezwungen und nicht ohne die grösste Inconvenienz in der organischen Chemie abhandeln. Eine Abweichung von jenem Classificationsprincip wird aber in diesem Falle um so eher gestattet sein, als obige Definition der organischen Verbindungen selbst eine willkürliche ist. In diesem Lehrbuche der organischen Chemie wird daher die Kenntniss der wenigen aufgezählten Körper und ihrer Verbindungen mit unorganischen Stoffen vorausgesetzt, welche sich auch in dem unorganischen Theile dieses Werkes bereits abgehandelt finden.

Es dürfte demnach vielleicht angemessen erscheinen, den Ausdruck „organische Chemie" mit dem präciseren „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" zu vertauschen; allein die Worte organisch und unorganisch haben sich einmal in unserer Wissenschaft eingebürgert, und bezeichnen am Ende die Sache eben so gut, wenn man nur den Punkt im Auge behält, dass die Aufgabe der organischen Chemie eine ganz andere ist, als die der physiologischen Chemie. Man hat aus diesem Grunde streng zu unterscheiden zwischen organischen Körpern im obigen chemischen Sinne, und denen, welche den Gegenstand der Physiologie ausmachen. Dem Physiologen haben diese Worte nur in so fern eine Bedeutung, als damit ein Product, erzeugt durch den Organismus der lebenden Wesen, bezeichnet wird; dem Chemiker dagegen kommt es auf den Ursprung weniger an, als auf die chemische Natur desselben. Die Frage nach der Constitution der chemischen Verbindungen, gleichgültig welchen Ursprungs sie sind, oder welche Verwendung sie finden, steht für letzteren zunächst im Vordergrunde.

Um diese Aufgabe zu lösen, studirt der Chemiker die mannigfachen Veränderungen, welche z. B. die Weinsäure oder der Zucker durch chemische Agentien (in weitester Bedeutung) erleiden, während der Physiolog, die Resultate der Chemie benutzend, hauptsächlich das Studium der Metamorphosen, welche jene und ähnliche Körper unter dem Einflusse der sogenannten Lebensthätigkeit erleiden, zum Gegenstande seiner Untersuchungen zu machen hat. Wie die Wurzelfaser aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, welche ihr die Bodenfeuchtigkeit darbietet, Stärke, Zucker, Albumin bildet, welche chemische Veränderungen die Pflanzensäfte bei ihrem Durchgange durch die verschiedenen Zellensysteme allmälig weiter erleiden, und welche Functionen überhaupt hierbei die einzelnen Organe des Thier- und Pflanzenkörpers ausüben, diese und ähnliche Fragen zu beantworten, ist Aufgabe der physiologischen Chemie. Das Blut, der Harn, die Galle bilden daher wichtige Capitel in der Thierphysiologie; für die reine Chemie haben sie bloss ein zufälliges Interesse und nur in so fern Bedeutung, als sie ihr das Material liefern zur Ge-

winnung verschiedener höchst interessanter chemischer Verbindungen, der Cholsäure, des Harnstoffs, der Harnsäure u. a. m. Jene Capitel können daher, genau genommen, eben so wenig, wie die grossen Organe selbst, worin obige Secrete gebildet werden, in einem Lehrbuch der reinen organischen Chemie Platz finden.

Die organische Chemie steht in dieser Beziehung zu der Physiologie in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die Chemie der unorganischen Verbindungen zur Geognosie; Quarz, Feldspath und Glimmer sind, wie die Cholsäure, wichtige chemische Verbindungen und gehören als solche ins Bereich der unorganischen Chemie. Aber Niemand wird darum von einem Lehrbuche der Chemie über die Zusammensetzung, Entstehung und Metamorphosen des Granits, oder gar über die Rolle, welche derselbe bei der Constituirung der festen Erdrinde spielt, Aufschluss erwarten.

Liebig hat zuerst die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale definirt und ist dabei von der Annahme ausgegangen, dass in allen organischen Verbindungen gewisse Atomcomplexe existiren, welche sich wie die einfachen Grundstoffe verhalten. So grosse Wahrscheinlichkeit diese Hypothese an und für sich hat, so leidet jene Definition doch ebenfalls daran, dass sie einer consequenten Durchführung nicht fähig ist. Denn abgesehen davon, dass wir erst bei einer verhältnissmässig sehr geringen Anzahl organischer Verbindungen diejenigen näheren Bestandtheile kennen oder auch nur hypothetisch annehmen, welche wir als zusammengesetzte Radicale ansprechen dürfen, so haben es die Forschungen der letzteren Jahre ausser Zweifel gestellt, dass gewisse unorganische Verbindungen, z. B. die Untersalpetersäure, wie es scheint auch die schweflige Säure, häufig die Rolle des Wasserstoffs, Chlors und anderer einfacher Elemente spielen. Obiger Annahme gemäss würden wir daher auch diese Oxyde zu den organischen Verbindungen zu rechnen haben; ebenso das Ammoniak, den Phosphorwasserstoff u. a.

Der Organismus der Thier- und Pflanzenwelt macht von den in der unbelebten Natur angehäuften chemischen Verbindungen und deren Elementen einen sehr beschränkten Gebrauch. Nur eine kleine Zahl der bis jetzt bekannten 62 Grundstoffe wird von demselben zu seiner Entwickelung und Erhaltung benutzt, und von diesen wenigen sind es wiederum vorzugsweise die vier Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, aus denen allein bei Weitem die Mehrzahl der organischen Körper zusammengesetzt ist. Die Erkenntniss dieser Thatsache hat Veranlassung gegeben, dass man die genannten vier Grundstoffe als die organischen Elemente bezeichnete, und zwar zu jener Zeit, wo man die beim Einäschern eines Pflanzentheils oder thierischen Organs zurückbleibenden sogenannten Aschenbestandtheile noch als unwesentlich für ihr Bestehen ansah. Man hat später erkannt, dass diese Aschenbestandtheile: Kieselerde, Kali, Natron, Kalk, Phosphorsäure etc.,

nicht minder unentbehrlich für das Gedeihen auch der kleinsten Pflanze sind, als jene vier organischen Elemente. Jene Unterscheidung kann daher selbst für den Physiologen nicht mehr die ursprüngliche Bedeutung haben; noch viel weniger kann aber die organische Chemie gegenwärtig Gebrauch davon machen. Denn ohne Zweifel sind alle Elemente befähigt, an der Constituirung organischer Verbindungen Theil zu nehmen. Selbst das Arsenik, dieser dem eigentlichen organischen Leben so verderbliche Stoff, ist nicht davon ausgeschlossen, und wenn auch von dem einen oder anderen Grundstoffe organische chemische Verbindungen noch nicht bekannt sind, so liegt der Grund hiervon hauptsächlich wohl darin, dass die organische Chemie überhaupt noch eine junge Wissenschaft ist, in der so viele andere wichtigere Fragen der Lösung bedürfen, dass jenem Punkte bisher noch nicht die gehörige Beachtung zu Theil geworden ist. Von grösstem Interesse in dieser Beziehung sind die Ergebnisse neuerer Untersuchungen Frankland's, durch welche der Weg vorgezeichnet ist, auf dem sich wahrscheinlich sämmtliche Metalle als solche in organische Verbindungen einführen lassen. Seitdem es Frankland geglückt ist, Zinn und selbst Zink mit Kohlenwasserstoffen zu verbinden, lässt sich sicher erwarten, dass man bald auch organische Kaliumverbindungen u. a. darstellen lernen wird. — Es versteht sich von selbst, dass z. B., das essigsaure Kali und ähnliche salzartige Verbindungen, in denen das Metall an Sauerstoff gebunden ist, und als Oxyd offenbar ausserhalb der organischen Zusammensetzung steht, nicht hieher zu rechnen sind.

Will man die einmal gebräuchliche Bezeichnung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs als organische Elemente beibehalten, so kann dies nur in so fern geschehen, als dieselben wirklich bei Weitem die Mehrzahl der bis jetzt bekannten organischen Körper zusammensetzen. Nur in diesem Sinne darf auch die quantitative Bestimmung jener Elemente mit dem Namen „organische Analyse“ belegt werden.

Bestimmung der empirischen Zusammensetzung organischer Verbindungen.

Während die Grundstoffe der unorganischen Verbindungen sich immer in sehr einfachen und meist nur in wenigen Proportionen mit einander vereinigen, treten in der organischen Chemie die Elemente (und unter diesen besonders der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) in sehr complicirten Verhältnissen zusammen. Die Zahl der organischen Verbindungen, welche die drei genannten Elemente liefern, ist beinahe unbegrenzt. Es giebt viele, wie z. B. die Melissensäure: $C_{60}\,H_{60}\,O_4$, welche über hundert einfache Atome zu einem einzigen Atomcomplex vereinigt enthalten. Bei der in Vergleich mit dieser sehr beschränkten Anzahl von unorganischen Verbindungen ist es dem Chemiker möglich geworden, für

die meisten und wichtigsten derselben in ihrem chemischen Verhalten bestimmte charakteristische Merkmale aufzufinden, welche ihm über die Zusammensetzung und Natur derselben unmittelbar Aufschluss ertheilen. Jede unorganische Säure, jedes Oxyd, mögen sie in freiem Zustande oder gebunden vorhanden sein, lassen sich durch einfache Reactionen leicht und mit Sicherheit nachweisen. Um die Schwefelsäure aufzufinden, bedarf es kaum mehr, als eines einzigen Versuchs, und wenn damit noch andere Säuren gemengt sind, so hat es keine Schwierigkeit, auch diese noch daneben zu entdecken und quantitativ zu bestimmen. Anders verhält es sich mit den organischen Verbindungen. Ihre Zahl ist so unendlich gross, und viele derselben, z. B. die Buttersäure und Valeriansäure, die Benzoesäure und Toluylsäure, zeigen ein so ähnliches Verhalten, dass man sich vergebens bemühen würde, auch wenn man besonders darauf ausginge, für jede derselben charakteristische Reactionen aufzufinden. Wenn auch einige organische Körper hiervon eine Ausnahme machen, wenn z. B. das Anilin durch Chlorkalk, die Salicylsäure durch Eisenchlorid, die Essigsäure durch die Bildung von Kakodyloxyd leicht sich nachweisen lassen, so bleiben dies eben nur vereinzelte Fälle. Im Allgemeinen entbehrt die organische Chemie durchaus der scharfen Reactionsmittel und namentlich der Trennungsmethoden, wodurch sich die näheren Bestandtheile der unorganischen Verbindungen so leicht ermitteln lassen.

Der Chemiker muss daher einen anderen Weg einschlagen, um über die Zusammensetzung und Natur der organischen Verbindungen Aufschluss zu erhalten. Hierzu dient vor Allem die Elementaranalyse. Obgleich, wie man gegenwärtig weiss, gleiche Zusammensetzung zweier Körper noch keineswegs gleiche Eigenschaften derselben bedingt, so ist doch ohne die genaueste Kenntniss derselben ein weiteres Vorgehen und eine wissenschaftliche Behandlung des Gegenstandes unmöglich. Die Bestimmung der procentischen und der daraus unmittelbar zu folgernden atomistischen Zusammensetzung hat in der organischen Chemie ungefähr dieselbe Bedeutung, wie die Reactionen, aus welchen wir auf die Bestandtheile der unorganischen Körper einen Schluss ziehen.

Da die Mehrzahl der organischen Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, so ist es von der grössten Wichtigkeit, für die genaue quantitative Bestimmung derselben möglichst einfache und rasch auszuführende Methoden zu besitzen.

Die organische Analyse, unter welchem Ausdruck man aus vorhin erwähnten Gründen die Methoden begreift, das Atomverhältniss jener vier Elemente zu bestimmen, war lange Zeit eine der schwierigsten Aufgaben der Chemie, und in der früheren Unvollkommenheit derselben lag hauptsächlich der Grund, dass man zu einer Zeit, wo die unorganische Chemie bereits bedeutende Fortschritte gemacht hatte, von den organischen Verbindungen kaum die allernothdürftigsten Kenntnisse besass. Es ist insbesondere Liebig's grosses Verdienst, die früheren unvollkommenen

Methoden, welche fast nur von den geschicktesten Experimentatoren ausführbar waren, in einem solchen Grade vereinfacht und vervollkommnet zu haben, dass sie nicht nur von dem Anfänger und Ungeübten leicht zu erlernen sind, sondern dabei auch eine Genauigkeit gewähren, welche durch fast keine andere analytische Methode übertroffen wird.

Alle Methoden, den Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, gehen darauf hinaus, ersteren durch geeignete Oxydationsmittel in Kohlensäure, letzteren in Wasser zu verwandeln, und die Quantität dieser beiden Verbrennungsproducte durch Wägung zu ermitteln. Die Verschiedenheiten liegen hauptsächlich in der Art der Ausführung dieser Verbrennung, in der Wahl der oxydirenden Substanzen und der Anwendung der zum Oxydiren oder zum Sammeln und Wägen der Verbrennungsproducte dienenden Apparate, wobei ausserdem noch eine Menge kleinlicher Vorsichtsmaassregeln wesentlich in Betracht kommen, von deren Kenntniss und Beachtung das Gelingen der Operation zum grossen Theile abhängt. Der Stickstoffgehalt wird entweder als Stickgas aus dem Volumen desselben oder als Ammoniak bestimmt, der Sauerstoff immer aus dem Verlust berechnet. Der ausführlichen Beschreibung jener Methoden, denen sich noch die Bestimmung des Chlors, Schwefels, Phosphors etc. anreiht, soll am Ende dieses Lehrbuchs als Anhang ein besonderer Abschnitt gewidmet werden.

Nachdem man durch die Elementaranalyse die procentische Zusammensetzung einer organischen Verbindung festgestellt hat, findet man das relative Verhältniss, in welchem die Atome in derselben vorkommen, einfach dadurch, dass man jene Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividirt und die erhaltenen Quotienten mit einander vergleicht. Für die krystallisirte Essigsäure, welche in 100 Thln. 40 Thle. Kohlenstoff, 6,7 Thle. Wasserstoff und 53,3 Thle. Sauerstoff enthält, ergiebt sich auf diese Weise das Atomverhältniss, in welchem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit einander verbunden sind = 6,7 : 6,7 : 6,7 nämlich

$$C \ \frac{40}{6} = 6{,}66,$$

$$H \ \frac{6{,}7}{1} = 6{,}70,$$

$$O \ \frac{53{,}3}{8} = 6{,}66,$$

d. h. die Essigsäure besteht aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Wir erfahren aber durch die blosse Analyse der Essigsäure nichts über die absolute Anzahl der einfachen Atome, welche in 1 At. Essigsäure enthalten sind; es bleibt unentschieden, ob wir uns die Essigsäure nach den Formeln: CHO, $C_2H_2O_2$, oder $C_3H_3O_3$ zusammengesetzt denken sollen.

Um die Frage nach der absoluten Anzahl der in einer organischen

Verbindung vorhandenen einfachen Atome, d. i. nach dem Atomgewicht derselben oder ihrer empirischen Zusammensetzung zu beantworten, bedarf es weiterer Versuche. Da, wie zuerst Berzelius nachgewiesen hat, die organischen Körper ebenso wie die unorganischen den stöchiometrischen Gesetzen unterworfen sind, da wir demnach wissen, dass die organischen Säuren gerade wie die Schwefelsäure, Salpetersäure etc. den Basen gegenüber eine bestimmte Sättigungscapacität besitzen, dass also in ihren neutralen Salzen der Sauerstoff der Säure stets ein bestimmtes Multiplum von dem Sauerstoffgehalt der Basis ist, und dass andererseits die organischen Basen nur äquivalente Mengen unorganischer oder organischer Säuren neutralisiren, so wird es in den meisten Fällen leicht, die Atomgewichte der organischen Basen und Säuren zu bestimmen.

Die absolute Anzahl der in der Essigsäure vorhandenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome wird daher einfach durch die weitere Untersuchung ihrer Salze gefunden. Man wählt zu solchen Bestimmungen am liebsten die Silbersalze, da diese in der Regel neutrale sind und kein Krystallwasser enthalten. Die Analyse hat nun für das essigsaure Silberoxyd folgende procentische Zusammensetzung gegeben:

C	—	14,4
H	—	1,8
O	—	19,2
Ag	—	64,6
		100,0

Diese Zahlen, durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividirt, ergeben abermals das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Silber, nämlich:

$$C \quad \frac{14,4}{6} = 2,4 \text{ oder } 4,$$

$$H \quad \frac{1,8}{1} = 1,8 \text{ oder } 3,$$

$$O \quad \frac{19,2}{8} = 2,4 \text{ oder } 4$$

$$Ag \quad \frac{64,6}{108} = 0,6 \text{ oder } 1.$$

Unter der durch andere Thatsachen begründeten Voraussetzung, dass die Essigsäure eine einbasische Säure ist, kann man aus obiger Bestimmung folgern, dass ein Atom essigsaures Silberoxyd aus 1 At. Silber, 4 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff besteht oder 1 At. Silberoxyd mit 4 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff verbunden enthält. Da offenbar die freie Essigsäure eben so viel Kohlenstoffatome besitzt, wie das Silbersalz, so darf man schliessen, dass die Essigsäure selbst aus $C_4 H_4 O_4$ besteht. Es ergiebt sich daraus ferner, dass diese Essigsäure ein Atom basisches, durch andere Oxyde ersetzbares Wasseratom enthält; wir drücken

demnach die empirische Zusammensetzung derselben durch die Formel: $HO . C_4 H_3 O_3$ und die des Silbersalzes durch $AgO . C_4 H_3 O_3$ aus. Diese Annahme ist auch durch die Analyse anderer essigsaurer Salze bestätigt worden.

Auf ähnliche Weise sind die Atomgewichte der basischen organischen Oxyde, wie auch der zahlreichen dem Ammoniak analogen Stickstoffbasen leicht festzustellen. Aber die organische Chemie ist ausserdem sehr reich an indifferenten Stoffen, welche ohne Veränderung überhaupt keine Verbindungen eingehen, oder welche, wie z. B. der Zucker, mit anderen Körpern von bekannter Zusammensetzung sich in so unbestimmten, variirenden Verhältnissen verbinden, dass wir für diese zur Feststellung ihrer empirischen Zusammensetzung nothwendig noch andere Wege einschlagen müssen. In den meisten Fällen erhalten wir dann durch ein sorgfältiges Studium der Bildungsweisen und Zersetzungen solcher Körper Anhaltspunkte zur Beantwortung jener Frage. Auf diese Weise ist das Atomgewicht des Naphtalins, $C_{20} H_8$, festgestellt worden. Durch Behandlung desselben mit Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. hat man daraus eine Reihe von Verbindungen hervorgebracht, welche 20 At. Kohlenstoff, aber nur 7 At. Wasserstoff, an der Stelle des achten Wasserstoffatoms aber Chlor, Untersalpetersäure, Unterschwefelsäure etc. enthalten. In ähnlicher Weise schliessen wir aus der Entstehungsweise des Methyl genannten Gases, welches durch Elektrolyse des essigsauren Kalis am positiven Pol, neben Kohlensäure frei wird, dass die Formel $C_2 H_3$ seine empirische Zusammensetzung ausdrücke.

Nicht selten bedienen wir uns ausserdem des specifischen Gewichts der flüchtigen Verbindungen in Gasform, in einzelnen Fällen auch ihrer Siedepunkte als Controle der Atomgewichtsbestimmungen. Aus den Metamorphosen, sowie aus der Bildungsweise des ölbildenden Gases, lässt sich mit Sicherheit folgern, dass dasselbe aus 4 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff besteht. Es ist ferner ermittelt, dass das specifische Gewicht desselben 0,969 beträgt. Ausser diesem existiren noch andere ähnliche Kohlenwasserstoffe, welche ebenfalls eine gleiche Anzahl Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome enthalten. Der eine derselben, das Propylengas, hat ein $1^1/_2$mal so hohes, ein zweiter, das Valylengas, ein doppelt so hohes specifisches Gewicht. Wir schliessen daraus, dass jenem die empirische Formel: $C_6 H_6$, dem letzteren die Formel: $C_8 H_8$ zukommt, eine Folgerung, die auch durch andere Beobachtungen Bestätigung erhalten hat. Eine weitere Controle für die Richtigkeit derselben gewähren hier unter anderen die Siedepunkte der aus jenen drei Gasen durch Vereinigung mit Chlor resultirenden Verbindungen: $C_4 H_4 Cl_2$, $C_6 H_6 Cl_2$ und $C_8 H_8 Cl_2$, welche sich wie die Kohlenwasserstoffe selbst durch die Differenz von $C_2 H_2$ unterscheiden. Bei vielen Reihen organischer Stoffe, deren Glieder durch den Kohlenwasserstoff $C_2 H_2$ differiren, wachsen nämlich gewöhnlich die Siedepunkte der einzelnen Glieder mit der Aufnahme von $C_2 H_2$, um circa 19° C. Dies Gesetz der

Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen erstreckt sich auch auf jene drei Chlorverbindungen. Die Siedetemperatur der Verbindung $C_4H_4Cl_2$ ist nämlich 85°, die von $C_6H_6Cl_2$ gegen 104° (= 85 + 19), endlich die von $C_8H_8Cl_2$ 123° C. (= 104 + 19). Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass dieses Gesetz nicht ohne häufige Ausnahmen ist und daher nur mit Vorsicht gehandhabt werden darf.

Ohngeachtet der vielen und mannigfaltigen Mittel, welche der Chemiker bei der Frage nach der empirischen Zusammensetzung organischer Verbindungen zu Rathe zieht, giebt es eine sehr grosse Anzahl von Körpern, selbst von solchen, die im hohen Grade das wissenschaftliche Interesse erwecken, über deren Atomgewicht immer noch Zweifel herrschen. Sind doch die Chemiker sogar darüber verschiedener Ansicht, ob die empirische Formel der hypothetisch wasserfreien Oxalsäure = C_2O_3 oder = C_4O_6 zu setzen sei, d. h. ob man dieselbe als einbasische oder als zweibasische Säure zu betrachten habe. Hieraus ist zugleich zu erkennen, welchen Schwierigkeiten der Naturforscher auf dem Gebiet der organischen Chemie begegnet, wenn er sich die Aufgabe stellt, theoretische Fragen zu beantworten.

Verbindungsweise der Elemente in der organischen Chemie. — Rationelle Zusammensetzung organischer Verbindungen.

Die organische Chemie, wie die Chemie überhaupt, hat die Aufgabe, die Natur der Kräfte zu erforschen, durch welche aus einfachen Elementen chemische Verbindungen entstehen, und wodurch diese Verbindungen wiederum zerlegt werden, jene Kräfte quantitativ zu bestimmen und sie wo möglich dem menschlichen Willen unterthan zu machen. Wenn wir auch gegenwärtig von diesem Ziele noch weit entfernt, sind und es vielleicht noch Jahrhunderte lang fortgesetzter Forschungen bedarf, ehe wir demselben um einen erheblichen Schritt näher rücken, so liegt die Ursache hiervon vorzugsweise und zunächst darin, dass wir von den Bedingungen, unter welchen sich jene Kräfte äussern, erst die oberflächlichsten und rohesten Begriffe haben. Wir wissen allerdings, dass Wärme, Elektricität, Licht, Druck, Cohäsion u. s. w. zu diesen Bedingungen gehören — viele andere sind uns ohne Zweifel noch völlig unbekannt, — aber wir sehen sie zugleich die widersprechendsten Wirkungen hervorbringen. Erhöhte Temperatur bewirkt z. B. zwischen Quecksilber und Sauerstoff bald eine Vereinigung, bald die Trennung derselben. Das Licht verbindet Chlor und Wasserstoff, welche im Dunkeln keine chemische Affinität zu einander besitzen; dasselbe Agens zerlegt die Verbindung von Silber mit Jod direct in ihre Bestandtheile, Elektricität bildet Wasser aus seinen Bestandtheilen und macht daraus Wasserstoff und Sauerstoff wieder frei. Ehe die Wissenschaft über diese paradoxen Erscheinungen wenigstens nicht einiges Licht verbreitet hat, ist

jedes Philosophiren über die Natur der chemischen Kräfte ein fruchtloses Unternehmen.

In der organischen Chemie sind wir sogar noch um ein Bedeutendes weiter zurück. Das Studium derselben wird bei dem Standpunkt, welchen diese Wissenschaft gegenwärtig einnimmt, ganz besonders dadurch erschwert, dass wir bis jetzt erst eine höchst mangelhafte und unvollkommene Kenntniss der eigentlichen Angriffspunkte der auf sie wirkenden Kräfte haben. In der unorganischen Chemie sind es vorzugsweise die einfachen Elemente oder bestimmte darstellbare binäre Verbindungen mit ausgeprägtem chemischen Charakter, welche ihre näheren Bestandtheile ausmachen, auf die wir die chemischen Kräfte wirken lassen; bei den organischen Verbindungen dagegen, selbst bei den von einfachster Zusammensetzung, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus diesen beiden Elementen und Sauerstoff bestehen, entziehen sich ihre näheren Bestandtheile aus verschiedenen Ursachen, besonders aber wegen ihrer meist geringen Beständigkeit, der aufmerksamsten Beobachtung so beharrlich, dass selbst die wenigen Resultate der angestrengtesten Bemühungen häufig noch mehrfache Deutungen zulassen. Ehe wir aber diese näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen, das heisst die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte nicht genau erforscht haben, ist jedes weitere Vorgehen in der Wissenschaft unmöglich. Die nächste und wichtigste Aufgabe der organischen Chemie ist daher die Erforschung der die organischen Verbindungen zusammensetzenden näheren Bestandtheile, überhaupt die Frage nach der rationellen Zusammensetzung derselben. Es giebt unbegreiflicher Weise selbst heut zu Tage noch Chemiker, welche die Wichtigkeit dieser Aufgabe in Abrede stellen und welche derartige Bemühungen, vorzugsweise aber die Aufstellung von Hypothesen über die chemische Constitution organischer Körper für unnütz verschwendete Kraft halten. Mancher schätzt die Experimentirkunst höher, als die wissenschaftliche Forschung, und ist befriedigt, wenn die Untersuchungen das Lexikon der Chemie mit einer möglichst grossen Anzahl neuer Verbindungen bereichern.

Wir werden allerdings durch unsere Forschungen über die chemische Constitution der Körper niemals eine klare Anschauung von der Art und Weise gewinnen, wie die einzelnen Atome gegen einander gelagert sind; aber welche Functionen einzelne Atome oder Atomgruppen anderen gegenüber in den organischen Verbindungen haben, bleibt dem geistigen Auge nicht verhüllt.

Wie gelangen wir aber zu richtigen Vorstellungen über die näheren Bestandtheile zusammengesetzter Körper? In der unorganischen Chemie, wo die Elemente sich meist in sehr einfachen und nur in wenigen Proportionen mit einander vereinigen, und wo wir die Mehrzahl der Verbindungen unmittelbar aus ihren Bestandtheilen zusammensetzen können,

bietet die Lösung jener Aufgabe im Allgemeinen geringe Schwierigkeiten dar. Die elektrochemische Theorie, wonach die Vereinigung zweier Körper durch den Gegensatz ihrer elektrochemischen Eigenschaften bewirkt wird, giebt fast immer eine bestimmte unzweideutige Antwort. Es genügt, zu wissen, dass ein Körper von der empirischen Zusammensetzung KSO_4 durch directe Vereinigung von Kali und Schwefelsäure entsteht, und dass er im Kreise des galvanischen Stroms wieder in Kali, welches zum negativen Pol geht, und in Schwefelsäure zerfällt, die von dem positiven Pol angezogen wird, um zu sagen, dass $^1/_4$ von dem Sauerstoffgehalt des Salzes dem Kalium angehört, und dass KO und SO_3 die näheren Bestandtheile desselben ausmachen. Im Gegensatz zu der bloss die empirische Zusammensetzung ausdrückenden Formel KO_4S nennen wir das Symbol $KO . SO_3$, in welchem eine bestimmte Ansicht über die Functionen der einzelnen Elemente und über die Verbindungsweise derselben ausgesprochen liegt, die rationelle Formel.

Es liegt nahe zu vermuthen, dass auch die organischen Verbindungen durch die Verschiedenheit der elektrochemischen Eigenschaften ihrer näheren Bestandtheile zu Stande kommen; doch stellen sich der Constatirung dieser Hypothese im Allgemeinen bedeutende Hindernisse entgegen. Sie entspringen hauptsächlich aus der Schwierigkeit, die organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile zu zerlegen, und wo dieses gelungen ist, sie aus denselben unmittelbar wieder zusammenzusetzen. Die Beweglichkeit der Atome ist Ursache, dass bei den meisten Versuchen, eine organische Verbindung in ihre näheren Bestandtheile zu spalten, oder sie auf andere Körper zu übertragen, dieselben gleichfalls von der zerlegenden Kraft afficirt werden und dann secundäre Producte liefern, so dass es häufig unmöglich wird, aus den einzelnen Metamorphosen selbst direct einen Schluss auf die rationelle Zusammensetzung der Verbindungen zu ziehen. Ein Beispiel möge dies erläutern. Die Essigsäure, welche zu den einfachsten organischen Verbindungen gehört, gestattet, wenn wir ihr chemisches Verhalten, überhaupt ihre chemischen Beziehungen gegen andere Körper einseitig interpretiren, die verschiedensten Ansichten über ihre rationelle Zusammensetzung, wie dieselben in der That auch mehrfach ausgesprochen und vertheidigt worden sind. Diese Säure, deren empirische Zusammensetzung die Formel $C_4H_4O_4$ repräsentirt, ist unter anderen, da sie durch Oxydation von Alkohol, $C_4H_6O_2$, entsteht, und 2 At. Wasserstoff weniger als dieser, dafür aber 2 At. Sauerstoff mehr enthält, von Einigen als Alkohol betrachtet, in welchem 2 At. Wasserstoff durch eben so viele Sauerstoffatome ersetzt sind. Diese Ansicht spricht sich in der Formel $C_4 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ aus. Da ferner der essigsaure Kalk ($CaO . C_4H_3O_3$), für sich der trocknen Destillation unterworfen, gerade auf sich in kohlensauren Kalk ($CaO . CO_2$) und Aceton (C_3H_3O) zerlegt, so hat man darauf die Hypothese gebaut, die Essigsäure enthalte

Kohlensäure und Aceton als nähere Bestandtheile fertig gebildet. Die Beobachtung, dass essigsaurer Kalk beim Erhitzen mit Kalkhydrat (Natron-Kalk) in 2 At. kohlensauren Kalk und Grubengas ($C_2 H_4$) zerfällt, scheint wiederum die Ansicht zu unterstützen, dass $C_2 H_4$ und $2 CO_2$ als solche darin präexistiren. Wenn man ferner die Thatsache in Erwägung zieht, dass die Essigsäure bei der Zerlegung einer gesättigten Auflösung ihres Kalisalzes in Wasser durch den galvanischen Strom, durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff am positiven Pole, in Methylgas ($C_2 H_3$) und Kohlensäure (in diesem Falle Oxydationsproduct von $C_2 O_3$) zerlegt wird, so liegt es nahe zu vermuthen, dass sie im wasserfreien Zustande aus Methyl und Oxalsäure bestehe.

Wie man sieht, führt eine jede dieser Zersetzungen, denen sich noch manche andere anreihen liessen, zu einer anderen Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure. Aber welche ist die richtige Vorstellung? Wir dürfen gegenwärtig mit ziemlicher Gewissheit annehmen, dass keine dieser Hypothesen die richtige ist, so sehr auch diejenige, nach welcher Methyl in der Essigsäure präexistirt, der Wahrheit nahe kommt.

Wenn man gar die durch die experimentellen Beobachtungen gewonnenen Resultate unberücksichtigt lässt und *a priori* zu bestimmen versucht, wie möglicher Weise die Elemente der Essigsäure unter einander geordnet sein könnten, so bieten sich der Möglichkeiten unzählige dar. Um nur einen dieser möglichen Fälle hier anzuführen, so könnte man die Essigsäure etwa als ein Kohlehydrat und demgemäss die Formel $C_4 + 4 HO$ als den Ausdruck ihrer rationellen Zusammensetzung betrachten.

Der Phantasie würde hier ein unermesslich weiter Spielraum geöffnet sein, wenn die letztgenannte von der ehemaligen sogenannten Naturphilosophie so unglücklich eingeschlagene Richtung in den Naturwissenschaften gegenwärtig noch Geltung hätte. Aber auch dann, wenn wir den ersteren Weg einschlagen, nämlich, gestützt auf Thatsachen und vielfältig modificirte Versuche, die chemische Constitution der organischen Verbindungen zu erforschen suchen, kommen wir durch die verschiedenen Auslegungen, welche die Beobachtungen gestatten, immer noch leicht in Gefahr, auf Irrwege zu gerathen. Wir bedürfen daher nothwendig eines Führers, der uns vor solchen Verirrungen bewahrt, und uns, einmal auf Abwege gekommen, dem rechten Ziele wieder zuführt.

Einen solchen Führer in dem grossen Labyrinth von Thatsachen, besitzen wir in dem, von Berzelius so glücklich befolgten Princip, dass man sich auf Bekanntes stützen müsse, um das Unbekannte zu erforschen und richtig zu beurtheilen, und wir halten daher an dem, schon im Jahre 1817 von Berzelius ausgesprochenen Grundsatz fest: „dass die Anwendung dessen, was über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der unorganischen Natur bekannt ist

und noch bekannt werden wird, zur Beurtheilung ihrer Verbindungen in der organischen Natur der Leitfaden ist, durch welchen wir hoffen können, zu richtigen und mit einander übereinstimmenden Vorstellungen von den Zusammensetzungsarten derjenigen Körper zu gelangen, welche unter dem Einflusse der Lebensprocesse hervorgebracht werden, sowie auch derjenigen, welche durch die Verwandlungen dieser Körper auf chemischem Wege entstehen.“

Durch Festhalten an diesem Grundsatze ist Berzelius frühzeitig zu der Ansicht gelangt, dass in den organischen Verbindungen gewisse Atomcomplexe existiren, welche darin ähnliche Functionen haben, wie die einfachen Elemente der unorganischen Chemie, und dass die Vereinigung solcher Atomgruppen, der organischen Radicale, unter sich oder mit einfachen Elementen ebenfalls durch Verschiedenheit ihrer elektrochemischen Eigenschaften bedingt sei.

Dieser, gewöhnlich mit dem Namen Radicaltheorie belegten Hypothese gemäss, hat man die Essigsäure als die Sauerstoffverbindung eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung C_4H_3 betrachtet, von dem man annimmt, dass er darin den positiven Bestandtheil ausmacht. Die auffallende Aehnlichkeit, welche die Essigsäure mit vielen unorganischen Säuren, z. B. mit der Schwefelsäure, besitzt, ist hiernach leicht zu begreifen. Beide sind die Oxyde mit gleichem Sauerstoffgehalt von zwei Radicalen, deren eines ein einfaches Element, das andere ein zusammengesetzter Körper ist. Bezeichnen wir dieses Radical der Essigsäure, welches den Namen Acetyl erhalten hat, durch ein chemisches Symbol ($Ac = C_4H_3$), und demnach die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats durch die Formel: $HO.AcO_3$, so bedarf es nur eines vergleichenden Blickes auf die Formeln des schwefelsauren und essigsauren Kalis:

schwefelsaures Kali: $KO.SO_3$,

essigsaures Kali: $KO.AcO_3 = KO.(C_4H_3)O_3$,

um die Analogie in der Zusammensetzung beider Säuren und Salze zu verstehen.

Die unter dem Namen der zusammengesetzten Aetherarten bekannten Verbindungen zeigen in manchen Stücken grosse Analogie mit den unorganischen Sauerstoffsalzen. Der Essigäther (essigsaures Aethyloxyd) z. B. wird, wie das schwefelsaure Kupferoxyd, durch Kalilauge in der Weise zerlegt, dass die Essigsäure des Essigäthers an das Kali tritt, während das andere Glied in Form eines Oxydhydrats, als Alkohol, sich ausscheidet. So wenig die empirischen Formeln des Essigäthers ($C_8H_8O_4$) und des schwefelsauren Kupferoxyds ($CuSO_4$) eine Analogie zwischen beiden erkennen lassen, so deutlich spricht sich dieselbe in den rationellen Formeln aus, zu denen wir durch die Radicaltheorie gelangt sind:

schwefelsaures Kupferoxyd: $CuO.SO_3$,

Essigäther: . . . . . $AeO.AcO_3 = (C_4H_5)O.(C_4H_3)O_3$.

Dieser Theorie zufolge ist nämlich in der letzteren Verbindung die Essigsäure mit dem basischen Oxyd eines zusammengesetzten Radicals, des Aethyls ($C_4H_5 = Ae$), vereinigt, welches darin eine ähnliche Rolle spielt, wie das Kupferoxyd in dem schwefelsauren Kupferoxyd. Die Zersetzung des Essigäthers durch Kalilauge wird demgemäss durch folgende Gleichungen leicht veranschaulicht:

$$\underbrace{(C_4H_5)O.(C_4H_3)O_3}_{\text{essigsaures Aethyloxyd}} + KO.HO = \underbrace{KO.(C_4H_3)O_3}_{\text{essigsaures Kali}} + \underbrace{(C_4H_5)O.HO}_{\text{Aethyloxydhydrat}}$$

oder $AeO.AcO_3 + KO.HO = KO.AcO_3 + AeO.HO$.

Wir kennen gleichzeitig noch zwei andere isomere organische Verbindungen von derselben empirischen Zusammensetzung, wie der Essigäther, nämlich das propionsaure Methyloxyd und die Buttersäure, das erstere, wie der Essigäther, ein zusammengesetzter Aether, die andere eine Säure, ähnlich der Essigsäure. Sobald die Eigenschaften und das chemische Verhalten dieser beiden Körper erforscht waren, hat die Radicaltheorie über die Ursachen jener Isomerie sogleich befriedigende Antwort gegeben, die sich in den folgenden rationellen Formeln deutlich ausspricht:

Essigäther	$(C_4H_5)O.(C_4H_3)O_3$	$= C_8H_8O_4$,
Propionsaures Methyloxyd	$(C_2H_3)O.(C_6H_5)O_3$	$= C_8H_8O_4$,
Buttersäure	$HO.C_8H_7O_3$	$= C_8H_8O_4$.

Organische Radicale nennen wir allgemein diejenigen Kohlenstoffverbindungen, welche sich wie einfache Elemente verhalten, d. h., welche die Fähigkeit besitzen, mit den einfachen Stoffen oder anderen zusammengesetzten Radicalen Verbindungen einzugehen, die sich ähnlich verhalten, wie die Verbindungen zweier Elemente, und welche sich, wie die einfachen Radicale der unorganischen Chemie, von einem Element auf das andere übertragen lassen, überhaupt in ihren Verbindungsverhältnissen denselben Gesetzen folgen, die in der unorganischen Chemie gültig sind.

Wahrscheinlich enthalten sämmtliche organische Körper solche zusammengesetzte Radicale, obgleich wir erst wenige derselben zu isoliren im Stande gewesen sind. In dieser Voraussetzung hat auch Liebig die organische Chemie die Chemie der zusammengesetzten Radicale genannt. Wenn sich dieselbe, wie anzunehmen ist, als richtig erweist, so würde man die organische Chemie gewiss präciser als die Chemie der zusammengesetzten kohlenstoffhaltigen Radicale definiren.

Es ist für die Verbindungsweise der Elemente in den organischen Radicalen charakteristisch, dass — mit alleiniger Ausnahme des Cyans — keins derselben direct aus seinen entfernten Bestandtheilen hat zusammengesetzt werden können. Der Grund hiervon ist hauptsächlich wohl darin zu suchen, dass wir die Bedingungen nicht kennen, wodurch die Verwandtschaftskräfte der sich zu einem solchen Radical vereinigenden Elemente rege werden. Nicht einmal darüber vermag die Wissen-

schaft Auskunft zu geben, ob überhaupt die Bildung eines organischen Radicals, wie bei den binären unorganischen Verbindungen, durch die Verschiedenheit der elektrochemischen Eigenschaften seiner Bestandtheile bedingt ist, noch viel weniger darüber, ob wir unter dieser Voraussetzung z. B. im Cyan den Kohlenstoff oder Stickstoff für den elektropositiven Bestandtheil zu halten haben. Da die Verwandtschaftskräfte dieser beiden Elemente erst durch sehr hohe Temperatur (und unter gleichzeitiger Mitwirkung eines Alkalis) erweckt werden, und wir das Cyankalium durch den galvanischen Strom nicht in der Weise zu zerlegen vermögen, dass sich Kohlenstoff am einen und Stickstoff am anderen Pole absondert, so bleibt es zweifelhaft, ob die genannten Elemente im Cyan noch dieselbe Stellung einnehmen, die wir ihnen gewöhnlich in der elektrochemischen Spannungsreihe anweisen.

Es bleibt uns daher nichts Anderes übrig, als in diesem Punkte unsere völlige Unkenntniss einzugestehen. So lange nicht bewiesen ist, dass die Bildung der organischen Radicale von den elektrochemischen Eigenschaften ihrer Bestandtheile unabhängig ist, halten wir an der entgegengesetzten Ansicht fest, dass diese wesentliche Bedingungen seien, indem wir von dem obigen Grundsatz ausgehen, dass die Kenntniss der Verbindungsweise der Elemente in der unorganischen Chemie den Schlüssel liefert zur Erforschung der Zusammensetzungsweise in den organischen Verbindungen. Wir müssen hier, wie in noch so vielen anderen Fällen, wo uns die nöthigen Anhaltspunkte zu Beobachtungen fehlen, davon abstehen, Alles erklären zu wollen, und überlassen es der Zukunft, über dies dunkle Feld Licht zu verbreiten. Wir haben schon viel und vorerst genug durch die Gewissheit gewonnen, dass in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale existiren, die ähnlichen Verbindungsgesetzen folgen, wie die Elemente der unorganischen Chemie. Diese eine Wahrheit eröffnet uns ein unermesslich weites Feld zu neuen Forschungen, welche nach jeder Richtung hin die glänzendsten Entdeckungen und Bereicherungen für die Wissenschaft versprechen.

Ueber die Natur der organischen Radicale lässt sich, so weit gegenwärtig unsere Kenntnisse reichen, Folgendes sagen:

Nächst dem Cyan bestehen die einfachsten organischen Radicale aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Die meisten derselben sind, wie das Methyl, Aethyl, Phenyl etc., Analoga vom Wasserstoff. Sie können denselben in den verschiedensten Verbindungen vertreten und diese Substitutionsproducte besitzen dabei häufig die grösste Aehnlichkeit mit den einfachen Wasserstoffverbindungen. Wir denken sie uns durch innige Verschmelzung des Wasserstoffs mit gewissen Kohlenwasserstoffen (die stets eine paare Zahl von Wasserstoffatomen enthalten) entstanden, obgleich eine directe Verbindung bis jetzt nie gelungen ist etc. Im Methyl, $\widehat{C_2H_3}$, denken wir uns den Kohlenwasserstoff, C_2H_2, mit H auf solche Weise innig verschmolzen. Ein anderer ähnlicher Kohlenwas-

serstoff, $C_{12}H_4$, ist in dem Phenyl $C_{12}H_5$, ferner der Körper $C_{20}H_6$ in dem Naphtyl $C_{20}H_7$ etc. anzunehmen. Alle diese Radicale enthalten eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen, ihre Oxyde verbinden sich, wie das Wasser, bald mit Säuren, bald mit Basen zu salzartigen Verbindungen und ihre Oxydhydrate bilden diejenige Classe von Körpern, welche wir mit dem Namen Alkohole zu bezeichnen pflegen.

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die organische Chemie ist der bis jetzt noch nicht isolirte Kohlenwasserstoff C_2H_2 dadurch, dass er nicht bloss mit Wasserstoff sich zu Methyl zusammensetzt, sondern auch ferner mit letzterem und anderen ähnlichen Radicalen sich weiter in verschiedenen Proportionen vereinigt. Es entstehen auf diese Weise Reihen von unter einander sehr ähnlichen organischen Radicalen, deren einzelne Glieder sich durch die Atomgruppe C_2H_2 oder allgemein durch $(C_2H_2)_n$ unterscheiden. Man hat die Glieder solcher Reihen homologe Körper oder Homologe genannt. Den Kohlenwasserstoff C_2H_2 kann man demnach als das homologisirende Element bezeichnen. Folgende übersichtliche Zusammenstellung solcher Reihen wird diese Verbindungsweise am besten veranschaulichen:

Methyl	C_2H_3	Vinyl	C_4H_3	Phenyl	$C_{12}H_5$
Aethyl	C_4H_5		C_6H_5		$C_{14}H_7$
Propyl	C_6H_7		C_8H_7		$C_{16}H_9$
Butyl	C_8H_9		$C_{10}H_9$		$C_{18}H_{11}$
	etc.		etc.		etc.

Die homologen Radicale einer jeden Reihe besitzen, wie man aus ihren Verbindungen schliessen darf, unter sich eine überraschende Aehnlichkeit, ihre Verbindungen sind häufig kaum anders als durch die Elementaranalyse zu unterscheiden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche flüchtig sind, zeigen eine auffallende Regelmässigkeit ihrer Siedepunktsdifferenzen, indem fast allgemein für jedes Aequivalent des homologisirenden Kohlenwasserstoffs, welches zu einem jener Radicale hinzutritt, die Siedetemperatur um circa 19 — 20° C. erhöht wird.

Es scheint, dass auch noch andere Kohlenwasserstoffe, z. B. C_4H_2, ähnliche Reihen analoger Verbindung bilden können; doch sind derartige Fälle noch zu wenig bekannt.

Eines so überaus einfachen Mittels bedient sich die Natur, um aus zwei Elementen eine weit grössere Anzahl von unter einnander ähnlichen organischen Radicalen hervorzubringen, als die unorganische Natur, z. B. im Barium, Strontium, Calcium besitzt. Dieselben Zwecke, zu deren Erreichung die letztere mehrere verschiedene Elemente verwendet, erzielt die organische Chemie in viel mannigfaltigerer Weise mit zwei oder drei Elementen mittelst der Homologisirung.

Die Fähigkeit des Körpers C_2H_2, homologe Reihen unter einander ähnlicher Glieder zu bilden, scheint sich übrigens nicht bloss auf Wasserstoff und die zusammengesetzten Aetherradicale zu erstrecken, sondern auch noch auf andere Elemente sich auszudehnen. Eine solche inter-

CH
CH

essante Reihe homologer Säuren, deren Anfangsglied und Prototyp die Oxalsäure ist, bilden z. B. die Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure etc.

vielleicht:

Oxalsäure	$HO . C_2O_3$	
Bernsteinsäure	$HO . C_4H_2O_3 = HO . C_2H_2, C_2O_3$?	
Adipinsäure	$HO . C_6H_4O_3 = HO . C_4H_4, C_2O_3$?	
Korksäure	$HO . C_8H_6O_3 = HO . C_6H_6, C_2O_3$?	

welche sich als gleiche Oxyde des Radicals C_2 betrachten lassen, mit dem der Körper C_2H_2 in verschiedenen Proportionen verschmolzen ist. Es ist möglich, dass derselbe sich überhaupt mit jedem Element vereinigen kann, wodurch dann die Chemie eine unabsehbare Menge neuer Radicale gewinnt.

Eine besondere Classe zusammengesetzter Radicale, welche der unorganischen Chemie angehören, bilden die Verbindungen vieler Elemente mit Wasserstoff, die Hydrüre des Stickstoffs: Amid, Ammoniak und Ammonium, der Phosphorwasserstoff, Arsen- Antimonwasserstoff u. a. m. Dieselben sind als Repräsentanten einer weit beträchtlicheren Anzahl analog zusammengesetzter organischer Radicale anzusehen, welche an der Stelle des Wasserstoffs die Aetherradicale oder Kohlenstoffverbindungen von ähnlichem chemischen Charakter enthalten. Radicale dieser Art sind das Methylamin, d. i. Ammoniak, worin 1 At. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist $= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, Dimethylamin: $\left.\begin{matrix} (C_2H_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ und Trimethylamin: $(C_2H_3)_3 N$, ferner das Kakodyl, einer Verbindung von As mit H_2 correspondirend, welche statt der beiden Wasserstoffatome 2 At. Methyl enthält: $(C_2H_3)_2 As$, das Stannäthyl $= (C_4H_5) Sn$ u. a. Im Allgemeinen sind diese Radicale von den vorhin erwähnten Aetherradicalen durch ihre starke Affinität gegen Sauerstoff, Chlor etc. ausgezeichnet, mit denen sie sich meistens direct zu basischen oder sauren Oxyden, Chloriden etc. verbinden. Bei einigen derselben sind diese Verwandtschaftskräfte so stark, dass sie, wie der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff, und das Kakodyl an der Luft entflammen. Wir wollen sie von jenen einfacheren, dem Wasserstoff analogen Kohlenwasserstoffen mit dem Namen „gepaarte oder combinirte Radicale" unterscheiden. Ihre Entdeckung gehört, mit Ausnahme des Kakodyls, der neuesten Zeit an, und es ist daher unmöglich, schon jetzt eine allgemeine Charakteristik derselben zu geben.

Seitdem man weiss, dass nicht bloss Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon, sondern auch solche Metalle, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe auf der entgegengesetzten Seite stehen, wie Zink und Zinn, combinirte Radicale liefern, lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass vielleicht sämmtliche Elemente an dieser Verbindungsweise Theil nehmen können. So kennen wir auch in dem Telluräthyl $(C_4H_5)^\frown Te$ ein gepaartes Radical, aus 1 At. Tellur und Aethyl

bestehend, welches mit dem Stannäthyl hinsichtlich seines chemischen Verhaltens grosse Aehnlichkeit besitzt.

Dass auch der Schwefel sich mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu gepaarten Radicalen vereinigt, ist hiernach vorauszusehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die organischen Dithionsäuren, wie die Methyldithionsäure: $HO.(C_2H_3)^\frown S_2, O_5$, die Phenyldithionsäure: $HO.(C_{12}H_5)^\frown S_2, O_5$, (Benzidunterschwefelsäure), die Naphtyldithionsäure: $HO.(C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$ u. a. Oxyde solcher combinirter Schwefelradicale sind, welche aus 2 At. Schwefel beziehungsweise mit 1 At. Methyl, Phenyl und Naphtyl gepaart, bestehen.

Wenn der Kohlenstoff, ähnlich dem Schwefel, Tellur und den Metallen, sich mit den Aetherradicalen zu neuen gepaarten Radicalen vereinigen kann, so resultiren daraus Kohlenwasserstoffe, die in ihrem chemischen Charakter voraussichtlich weit von den Homologen des Wasserstoffs abweichen. Obgleich bis jetzt noch keiner derselben isolirt worden ist, so sind wir doch beinahe gezwungen, die Existenz vieler solcher Radicale in einer grossen Menge der wichtigsten organischen Verbindungen hypothetisch anzunehmen. Die sogenannten fetten Säuren sowie die Benzoësäure mit ihren Homologen und mehrere andere Säuren, wahrscheinlich auch die Aldehyde sind als Oxyde gepaarter Kohlenstoffradicale zu betrachten, welche stets 2 At. Kohlenstoff mit 1 At. Aetherradical verbunden enthalten. Wir geben daher dem Radical der Essigsäure, dem Acetyl, dessen Zusammensetzung man früher schlechtweg durch die Formel C_4H_3 ausdrückte, den rationellen Ausdruck $(C_2H_3)^\frown C_2$ *), und schreiben die

$$\text{Essigsäure} = HO.(C_2H_3)^\frown C_2, O_3,$$
$$\text{Benzoësäure} = HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3,$$
$$\text{Acrylsäure} = HO.(C_4H_3)^\frown C_2, O_3.$$

Die diesen Säuren zugehörigen Aldehyde, das eigentliche Aldehyd, das Bittermandelöl und Acrolein sind als niedere Oxydationsstufen der betreffenden Radicale anzusprechen:

$$\text{Aldehyd} = HO.(C_2H_3)^\frown C_2, O,$$
$$\text{Bittermandelöl} = HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2, O,$$
$$\text{Acrolein} = HO.(C_4H_3)^\frown C_2, O.$$

Gleichwie die organischen Amine, das Stibmethyl und Kakodyl, in der unorganischen Chemie ihre Repräsentanten im Ammoniak, Antimon- und Arsenwasserstoff besitzen, so können wir auch das hypothetische Radical der Ameisensäure, das Formyl $= H^\frown C_2$, als Prototyp der organischen gepaarten Kohlenradicale ansehen.

Eine der Ameisensäure correspondirende Wasserstoffdithionsäure:

---

*) Um diese Paarung symbolisch auszudrücken, verbinden wir das chemische Symbol des gepaarten Elementes mit dem des Paarlings durch das Zeichen $^\frown$ und schreiben demnach die rationelle Formel des Acetyls wie oben $(C_2H_3)^\frown C_2$, die des Kakodyls $= (C_2H_3)_2{}^\frown As$ etc.

$HO . H^{\frown}S_2, O_5$, welche zu der Methyldithionsäure in einer ähnlichen Beziehung stehen würde, wie die Ameisensäure zur Essigsäure, ist bis jetzt nicht bekannt. An ihrer Existenz dürfte jedoch kaum zu zweifeln sein. Vielleicht giebt sich später der zweifach Schwefelwasserstoff als das Radical dieser noch unbekannten Säure zu erkennen, gleich wie man das Telluräthyl als Radical des Telluräthyloxyds unvermutheter Weise kennen gelernt hat.

So weit gegenwärtig die Erfahrungen reichen, scheint in jenen Radicalen der chemische Charakter der Paarlinge, das heisst des Wasserstoffs und der denselben vertretenden organischen Körper, gegen den des gepaarten Elementes mehr in den Hintergrund zu treten. Ob im Ammoniak Wasserstoff oder Aethyl mit Stickstoff verbunden ist, hat auf die Natur der resultirenden Verbindung einen wenig erheblichen Einfluss. Aber sobald man versucht, den Stickstoff durch ein verwandtes Element, Phosphor, Arsenik oder Antimon, zu substituiren, gewinnt man Radicale von sehr abweichenden Eigenschaften. Das Stibmethyl $(C_2 H_3)_3 Sb$ ist nur hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Trimethylamin $(C_2 H_3)_3 N$ analog, sein chemischer Charakter aber von diesem wesentlich verschieden.

Wie die genannten Metalle und ausserdem auch der Schwefel, das Tellur und der Kohlenstoff, in verschiedenen Proportionen sich mit Sauerstoff verbinden, so können sie auch mit dem Wasserstoff und dessen organischen Vertretern in mehrfachen Verhältnissen zu gepaarten Radicalen zusammentreten, und es scheint hier, was den elektochemischen Charakter derselben betrifft, eine ähnliche Gesetzmässigkeit obzuwalten, wie bei den verschiedenen Oxyden eines Radicals beobachtet ist. Wie nämlich in der Regel die letzteren in der elektrochemischen Spannungsreihe dem Sauerstoff um so näher rücken, je mehr Sauerstoffatome mit dem Radical sich verbinden, so wird umgekehrt dasselbe Element dadurch, dass es sich mit Wasserstoff, Aethyl etc. vereinigt, in dem Maasse elektropositiver, als es mehr von den letzteren aufnimmt.

Auf eine andere höchst merkwürdige Beziehung hat vor Kurzem zuerst Frankland aufmerksam gemacht, welche zwischen der Zahl der von einem Elemente gebundenen Paarlingsatome und der Sauerstoff-Chlor-, etc. Atome stattfindet, die von dem gepaarten Radicale als Maximum aufgenommen werden können. Beide ergänzen sich nämlich zu derjenigen höchsten Zahl von Atomen, womit das gepaarte Element im freien Zustande an Sauerstoff, Chlor etc. sich zu vereinigen vermag. Das Arsenik z. B., dessen höchste Oxydationsstufe 5 At. Sauerstoff enthält, vermag, nachdem es sich, wie im Kakodyl, mit 2 At. Methyl gepaart hat, im günstigsten Falle (als Kakodylsäure) nur noch 3 At. Sauerstoff aufzunehmen. Das Stibmethylium, aus 1 At. Antimon und 4 At. Methyl bestehend, liefert keine der Antimonsäure oder dem Antimonoxyd entsprechende Sauerstoffverbindung, sondern nur eine einzige Oxydationsstufe, welche bloss 1 At. Sauerstoff enthält. Die 4 At. Methyl

scheinen 4 At. Sauerstoff, welche die Antimonsäure mehr enthält, zu ergänzen. Auch das Stannäthyl, $(C_4H_5)^\frown Sn$, giebt kein dem Zinnoxyd correspondirendes Oxyd (mit 2 At. Sauerstoff), vielmehr nur ein Oxydul.

Frankland hat hieraus folgern zu dürfen geglaubt, dass in dem Kakodyl, Stibmethyl, Stannäthyl u. a. eine wahre Vertretung verschiedener Sauerstoffatome durch eben so viele Atome Methyl oder Aethyl stattfinde, mit anderen Worten, dass die Kakodylsäure Arseniksäure sei, welche 2 At. Methyl an der Stelle von 2 At. Sauerstoff enthalte, und dass das Stannäthyloxyd nach der rationellen Formel: $Sn\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt betrachtet werden müsse, worin sich die Substitution von 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Aethyl ausspricht. So wenig man dieser Annahme beistimmen kann, so lässt sich doch nicht bezweifeln, dass hier eine Gesetzmässigkeit obwaltet. Berücksichtigung verdient vielleicht der Umstand, dass, wie bekannt, gerade diejenigen Elemente, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe dem Kalium zunächst stehen, nämlich die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, sich mit Sauerstoff in nur wenigen Proportionen verbinden, während die auf der entgegengesetzten Seite, wie Chlor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor etc., umgekehrt Sauerstoff gerade in sehr vielen Verhältnissen aufnehmen. Wenn daher eins dieser Elemente durch Paarung mit Wasserstoff oder mit Aetherradicalen hinsichtlich seines elektrochemischen Charakters und seiner Affinitäten dem Kalium näher rückt, so wird man seine Eigenschaft, jetzt weniger Sauerstoffatome zu binden als zuvor, als Folge dieser veränderten Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe vielleicht weniger befremdend finden, wenngleich damit noch keineswegs erklärt ist, wie es kommt, dass sich die Zahl der Paarlings- und Sauerstoff-Atome zu einer bestimmten Zahl regelmässig ergänzt.

Es wäre auch denkbar, dass ein jedes Element eine absolut höchste Sättigungscapacität besitzt, und dass derselben nach beiden Seiten hin, sowohl durch Aufnahme eines positiven Elementes, des Wasserstoffs, Aethyls etc., wie durch Verbindung mit einem negativen Element (Sauerstoff, Chlor), Genüge geleistet werden kann, ohne dass darum beide gleiche Functionen zu haben brauchen, wie Frankland annimmt. In diesem Sinne wären etwa die Salpetersäure und das Ammoniumoxyd zu vergleichen, welches letztere in seinem Radical 4 Atome Wasserstoff mit Stickstoff verbunden enthält, während erstere sich als das Oxyd des analogen Radicals NO_4 darstellt. Wäre das Amid fähig, wie das Chlor eine der Chlorsäure entsprechende Säure zu liefern, so würde dieselbe vielleicht auch nicht mehr als 3 Atome Sauerstoff enthalten.

Wenngleich wir den Stickstoff, Schwefel, das Acetyl, $(C_2H_3)^\frown C_2$, und Benzoyl, $(C_{12}H_5)^\frown C_2$, als die ersten, entfernteren Radicale der Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Benzoësäure zu betrachten haben, so stellen sich diese Säuren bei genauerer Betrachtung doch keineswegs

als solche Oxyde dar, deren verschiedene Sauerstoffatome gleichen Werth haben. Im Gegentheil ist anzunehmen und durch die allerneuesten, höchst wichtigen Entdeckungen Gerhardt's ausser Zweifel gestellt, dass durch die Vereinigung der zuvor genannten Radicale mit einer gewissen Zahl von Sauerstoffatomen neue nähere Radicale entstehen, nämlich NO_4, SO_2, $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$ und $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$, mit welchen in den durch Oxydation daraus hervorgehenden Säuren je 1 At. Sauerstoff verbunden gedacht werden muss, welches leichter als die übrigen, dem Radical angehörenden Sauerstoffatome durch andere Elemente vertreten werden kann. Die Zusammensetzung der genannten Säuren würde demnach durch folgende rationelle Formeln auszudrücken sein, in denen die einzelnen näheren Bestandtheile, wie wir sie uns zusammengruppirt denken, angegeben sind:

Oxalsäure	$HO.(C_2O_2)O$,
Schwefelsäure	$HO.(SO_2)O$,
Salpetersäure	$HO.(NO_4)O$,
Essigsäure	$HO.[(C_2H_3)^\frown C_2, O_2]O$,
Benzoësäure	$HO.[C_{12}H_5)^\frown C_2, O_2]O$.

Gleich wie die Aetherradicale den Wasserstoff, z. B. im Ammoniak substituiren, so scheinen auch jene sauerstoffhaltigen Radicale der Essigsäure, Benzoësäure etc. für den Wasserstoff eintreten zu können. Am unzweideutigsten beobachtet man diese Vertretung beim Ammoniak und hat eben daraus den sichersten Beweis für die Existenz solcher Radicale entnommen. Die Verbindungen, welche man bislang für die Amide organischer Säuren gehalten hat, sind, wie Gerhardt gezeigt hat, Ammoniake, in denen das eine Wasserstoffatom durch eins der bezeichneten Radicale ersetzt ist. Die Zusammensetzung des Acetamids ist demnach durch die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)^\frown C_2, O_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N$ auszudrücken. Auch die beiden anderen Wasserstoffatome dieses neuen Ammoniaks können durch $(C_2H_3)^\frown C_2, O_2$ oder andere ähnliche Körper substituirt werden, so dass man zuletzt die Verbindung $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)^\frown C_2, O_2\\ (C_2H_3)^\frown C_2, O_2\\ (C_2H_3)^\frown C_2, O_2\end{matrix}\right\} N$ erhält.

Wenn ein Körper von dieser Zusammensetzung mit dem Ammoniak verglichen wird, so kann dies nur mit Rücksicht auf die Gruppirung seiner näheren Bestandtheile geschehen. In seinen chemischen Eigenschaften zeigt derselbe kaum noch eine Aehnlichkeit damit. Während durch Substitution von ein, zwei oder drei Atomen Wasserstoff im Ammoniak durch Aethyl, Methyl und andere analoge Kohlenwasserstoffe wieder wahre Ammoniake gewonnen werden, die wie jenes sich mit Wasserstoffsäuren direct zu Salzen vereinigen, geht den Verbindungen von dem Ammoniaktypus, welche 1 At. $(C_2H_3)^\frown C_2, O_2$ oder ein analoges Radical an der Stelle von 1 At. Wasserstoff enthalten, jene Eigenschaft völlig ab. Das Acetamid ist ein indifferenter Körper, nicht mehr fähig, mit

Säuren Salze zu geben. Im Gegentheil verhalten sich die Ammoniake, worin 2 At. Wasserstoff durch derartige sauerstoffhaltige Radicale ersetzt sind, selbst wie starke Säuren. Hieraus erhellt, dass es für die chemische Natur eines Körpers wie des Ammoniaks keineswegs bedeutungslos ist, welche Stoffe als Substituirungselemente an der Stelle des Wasserstoffs eintreten. Wahre Substitutionen, wodurch der chemische Charakter der ursprünglichen Verbindung nicht wesentlich verändert wird, können nur durch ähnliche einfache oder zusammengesetzte Elemente geschehen; bei der Substitution durch heterogene Radicale bleibt nur der Typus erhalten, aber die generellen Charaktere ändern sich.

Höchst merkwürdiger Art sind die Substitutionen, welche in organischen Verbindungen durch die Haloide bewirkt werden. Ohngeachtet Wasserstoff und Chlor in der elektrochemischen Spannungsreihe die entgegengesetzten Stellen einnehmen, können sie doch bis zu einem gewissen Grade einander vertreten, in der Weise, dass der Typus der Verbindungen, in denen solche Substitutionen vor sich gehen, häufig sogar auch ihr chemischer Charakter erhalten bleibt. Die ältesten und für die Geschichte der Substitutionen besonders wichtigen Beispiele dieser Art sind die Chloressigsäure und das Chloranilin. Durch Einwirkung von Chlorgas auf concentrirte Essigsäure geht dieselbe unter gleichzeitiger Salzsäurebildung zuletzt in die Trichloressigsäure über, einen der Essigsäure sehr ähnlichen Körper, welcher an der Stelle der drei Wasserstoffatome im Radical der Essigsäure eben so viel Chloratome enthält. Noch deutlicher in die Augen fallend ist die Rolle, welche das Chlor in derartigen Substitutionsproducten spielt, bei dem Chloranilin, einer dem Ammoniak ähnlichen und ähnlich constituirten Basis, deren rationelle Zusammensetzung durch die Formel: $\left.\begin{matrix}\left.C_{12}\begin{cases}H_3\\Cl_2\end{cases}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}N$ auszudrücken ist. Sie ist Anilin, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, in dessen 1 At. Wasserstoff vertretenden Kohlenwasserstoff $C_{12}H_5$ (Phenyl) 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor ersetzt sind. Trotz des Gehaltes an 2 At. Chlor ist dieser Körper noch immer eine Basis, gleich dem Anilin und Ammoniak fähig, mit Wasserstoffsäuren Salze zu bilden, aus denen es eben so leicht wie jene durch Kali unverändert wieder abgeschieden wird. Dass in der Chloressigsäure und dem Chloranilin das Chlor eine andere Rolle spielt, wie in den gewöhnlichen Haloidsalzen und selbst wie in dem Chloräthyl, geht schon aus dem Umstande hervor, dass sie sich darin nicht wie in den unorganischen Chloriden durch Schwefel, Sauerstoff und verwandte Elemente auswechseln lassen. Die gewöhnlichen Mittel, Chlor in den löslichen Chloriden nachzuweisen, lassen uns hier gänzlich im Stiche. Ohne totale Zerstörung solcher chlorirter Verbindungen können wir das Chlor in den im Wasser löslichen nur durch im *status nascens* befindlichen Wasserstoff in Form von Salzsäure etc. wieder eliminiren, indem dann

häufig die ursprünglichen Stoffe regenerirt werden. Auf diese Weise sind wir leicht im Stande, die Chloressigsäure in normale Essigsäure, das Chloranilin in Anilin zurückzuführen. Diese höchst wichtige Thatsache liefert zugleich den Beweis, dass in Folge der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor der Typus jener Verbindung nicht verändert wird, mit anderen Worten, dass nach Einwirkung des Chlors z. B. auf Essigsäure die Gruppirung ihrer näheren Bestandtheile dieselbe geblieben ist.

Gleichwie die Haloide besitzen auch andere zusammengesetzte Körper, wie SO_2, NO_4 und H_2N, die Fähigkeit, die Rolle des Wasserstoffs in organischen Verbindungen zu spielen, und zwar zuweilen so vollkommen, dass es oft schwer wird, derartige Substitutionsproducte von den ursprünglichen Körpern zu unterscheiden. Es sind diese Substitutionserscheinungen nicht zu verwechseln mit den obigen Vertretungen des Wasserstoffs z. B. im Ammoniak durch die sauerstoffhaltigen Säureradicale oder durch die Aetherradicale, wo der substituirte Wasserstoff als selbstständiges Glied der Verbindung auftritt; es handelt sich vielmehr in allen jenen Fällen um die Elimination von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen und solchen schon zusammengesetzten Körpern, welche als einheitliches Ganze bereits die Stellvertreter von Wasserstoff sind. — Ein Beispiel möge dies erläutern. In der Essigsäure, welche das gepaarte Radical $(C_2H_3)^\frown C_2$ (Acetyl) enthält, spielt der Kohlenwasserstoff C_2H_3, das Methyl, dieselbe Rolle, wie der einfache Wasserstoff im Formyl $H^\frown C_2$, dem Radical der Ameisensäure, und wir können uns demnach das Acetyl als Formyl denken, worin H durch C_2H_3 substituirt ist, welches also zu dem Acetyl in einem ähnlichen Verhältnisse steht wie das Ammoniak, $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, zu dem Methylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Die vorhin gedachten Substitutionen durch die Haloide, sowie durch Amid, Untersalpetersäure etc. beziehen sich nicht auf Verbindungen, in denen als selbstständiges Element auftretender Wasserstoff noch zu substituiren ist, sondern auf die wasserstoffhaltigen Stellvertreter desselben, die Kohlenwasserstoffe Methyl, Aethyl etc. — Gleichwie das im Acetyl präexistirende Methyl seine drei Wasserstoffatome gegen drei Chloratome vertauscht, ohne aufzuhören Acetyl zu sein, so können wir in verwandte Verbindungen, oder vielmehr in deren Radicale auch NO_4 an die Stelle von H einführen. Sehr eclatante Beispiele hiervon liefern das Nitranilin, $\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}N$, welches, dem Chloranilin ähnlich, ebenfalls und trotz des Gehaltes an Untersalpetersäure noch eine starke Basis ist, und die Nitrophenylsäuren, direct leicht zu gewinnende Substitutionsproducte der Phenylsäure, $HO.(C_{12}H_5)O$, in deren Radical $C_{12}H_5$ mehrere Atome Wasserstoff der Reihe nach durch eine gleiche Anzahl von NO_4-

Atomen sich vertreten lassen. Folgende Zusammenstellung der verschiedenen Abkömmlinge der Phenylsäure, welche durch directe Substitutionen des im Phenylradical enthaltenen Wasserstoffs erhalten sind, wird die Beziehungen derselben zu der ursprünglichen Verbindung am besten veranschaulichen:

$HO . (C_{12}H_5)\,O$ . . . . Phenylsäure,

$HO . \left(C_{12} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Cl \end{Bmatrix}\right) O$ . . . Chlorphenylsäure,

$HO . \left(C_{12} \begin{Bmatrix} H_3 \\ Cl_2 \end{Bmatrix}\right) O$ . . . Dichlorphenylsäure,

$HO . \left(C_{12} \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl_3 \end{Bmatrix}\right) O$ . . . Trichlorphenylsäure,

$HO . \left(C_{12} \begin{Bmatrix} H_2 \\ Br_3 \end{Bmatrix}\right) O$ . . . Tribromphenylsäure,

$HO . (C_{12}Cl_5)\,O$ . . . . Perchlorphenylsäure,

$HO . \left(C_{12} \begin{Bmatrix} H_4 \\ NO_4 \end{Bmatrix}\right) O$ . . . Nitrophenylsäure,

$HO . \left(C_{12} \begin{Bmatrix} H_3 \\ (NO_4)_2 \end{Bmatrix}\right) O$ . . Dinitrophenylsäure,

$HO . \left(C_{12} \begin{Bmatrix} H_2 \\ (NO_4)_3 \end{Bmatrix}\right) O$ . . Trinitrophenylsäure.

Ohne Kenntniss dieser Substitutionsgesetze würde man durch blosse Vergleichung der empirischen Formeln der Phenylsäure, $HO . C_{12}H_5O$, und Nitrophenylsäure, $HO . C_{12}H_4NO_5$, und gar der Trinitrophenylsäure, $HO . C_{12}H_2N_3O_{13}$, schwerlich eine Beziehung in der Zusammensetzungsweise derselben entdecken, weshalb auch Berzelius, welcher die Möglichkeit der Vertretung des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure in Zweifel zog, jene als heterogene Verbindungen betrachtete.

Die Vertretbarkeit des Wasserstoffs in organischen Radicalen durch die genannten Elemente ist übrigens weder unbeschränkt, noch gestatten alle Radicale (und alle Verbindungen derselben) in gleicher Weise derartige Substitutionen. Während das Phenyl, gleichviel in welcher Verbindung es auftritt, in der Phenylsäure sowohl, wie im Anilin, $\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\Big\} N$, in der Benzoësäure, $HO . (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3$, wie in der Phenyldithionsäure, $HO . (C_{12}H_5)^\frown S_2, O_5$, durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure stets nur in so weit verändert wird, als dadurch Substitutionsproducte entstehen, worin der Typus des Phenyls unverändert erhalten ist, gestattet die Aethylgruppe den Austausch des Wasserstoffs durch Chlor etc., ohne in Körper zu zerfallen, die einem anderen Typus angehören, nur in gewissen Verbindungen, vorzugsweise in denen, wo das Aethyl als Paarling combinirter Radicale auftritt, ausserdem auch in den sogenannten zusammengesetzten Aetherarten, wie in essigsaurem Aethyloxyd. Versucht man dagegen von den einfacheren Aetherarten, Aethyloxyd oder Aethylchlo-

rür, Substitutionsproducte zu gewinnen, so erhält man statt der gechlorten Aether Verbindungen, welche der Acetylreihe angehören. Im freien Aethyloxyd, Aethyloxydhydrat, Aethylchlorür etc. lässt sich der Wasserstoff ohne Störung des chemischen Gleichgewichts der das Aethyl constituirenden Atomgruppe nicht substituiren.

Ueberhaupt scheinen die Substitutionsprocesse in den organischen Radicalen desto leichter von Statten zu gehen, je fester die entsprechenden Bestandtheile mit einander verbunden sind, und dies ist vielleicht auch die Ursache, weshalb das essigsaure Aethyloxyd die Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor bis auf das letzte Wasserstoffatom gestattet, ohne in der Gruppirung seiner näheren Bestandtheile eine Veränderung zu erleiden, während das freie Aethyloxyd sich umgekehrt verhält. Man kann sich vorstellen, dass die Atomgruppe C_4H_5O durch Vereinigung mit einer Säure eine grössere Stabilität erlangt, als ihr im freien Zustande eigen ist, gleichwie die Cyansäure im freien Zustande viel geringere Beständigkeit besitzt, als in Verbindung mit Basen.

Wenn es nicht immer gelingt, in den chlorhaltigen Substitutionskörpern das Chlor wieder gegen Wasserstoff auszutauschen, wenn wir z. B. vergeblich versuchen, das gechlorte essigsaure Aethyloxyd, C_4Cl_5O . $(C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3$, wieder in normales essigsaures Aethyloxyd zurückzuführen, so liegt der Grund hiervon hauptsächlich darin, dass mit dem Eintritt des Chlors an die Stelle des Wasserstoffs der Zusammenhalt der Elemente in der Gruppe C_4Cl_5O bis zu dem Grade gelockert wird, dass es nur eines schwachen Impulses, wie gelinder Erhitzung oder Berührung mit Alkohol, Alkalien etc., bedarf, um jene Atomgruppe zu vernichten und in andere Verbindungen aufzulösen. Deshalb erfolgt auch unter den Verhältnissen, wo man den gechlorten Essigäther mit Wasserstoff im *status nascens* in Berührung bringt, statt der gewünschten Reproductionen von Essigäther stets eine tiefer eingreifende Metamorphose, in Folge deren unmittelbar zwar wieder Essigsäure, aber nicht die Aethyloxydverbindung derselben regenerirt werden kann.

Die in Folge von Substitution durch die Haloide, Untersalpetersäure, Amid, schweflige Säure etc. entstandenen Radicale nennen wir im Gegensatz zu den primären die secundären Radicale. So sind das Nitrophenyl und Trichloracetyl die secundären Radicale, abgeleitet von Phenyl und Acetyl, den primären Radicalen. Die Verbindungen der letzteren sind im Allgemeinen die gewöhnlicheren und bekannteren, doch kommen auch einzelne Fälle vor, wo wir nur von den secundären Radicalen Verbindungen kennen, und die entsprechenden der primären Radicale noch nicht dargestellt haben. Dies gilt z. B. von der Chlorniceinsäure, $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} O_3$, in welcher das Chlor offenbar die Rolle des Wasserstoffs spielt, und die vielleicht das gepaarte Radical $\left(C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2$ enthält. Die derselben entsprechende Niceinsäure, $HO . C_{12}H_5O_3$, ist

bis jetzt noch nicht erhalten, obwohl an ihrer Existenz kaum gezweifelt werden kann. In einigen Fällen, wo ebenfalls nur Verbindungen secundärer Radicale bekannt sind, ist es schwer, zu bestimmen, welchen primären Radicalen dieselben zugehören. Von den in der Anisylsäure, $C_{16}H_7O_5$, enthaltenen fünf Sauerstoffatomen gehören zwei wahrscheinlich dem Radical selbst an, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $(C_{14}H_7O_2)^\frown C_2$ ausdrücken lässt. Es ist bis jetzt zweifelhaft, in welcher Form diese beiden Sauerstoffatome in dem Paarlinge jenes Radicals enthalten sind. Ob sie vielleicht 2 At. Wasserstoff vertreten, und ob überhaupt eine Substitution des Wasserstoffs in organischen Radicalen durch Sauerstoff Statt hat, bleibt für den Augenblick eine offene Frage.

Es ist bis jetzt eben so wenig gelungen, überhaupt eines der vielen hypothetischen secundären Radicale aus ihren Verbindungen abzuscheiden. Obgleich das Gelingen dahin zielender Versuche nicht geradezu in Abrede gestellt werden kann, so sind dabei doch jedenfalls noch grössere Schwierigkeiten zu überwinden, als die so selten geglückte Isolirung der primären Radicale darbietet, hauptsächlich aus dem Grunde, weil, wie bereits oben erwähnt ist, die Elemente in den secundären Radicalen im Allgemeinen viel loser gebunden sind, wie in jenen.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, wie die Bildung secundärer Radicale und namentlich die Substituirbarkeit des Wasserstoffs durch Chlor mit der elektrochemischen Theorie in Einklang zu bringen sei. Dieser Theorie gemäss kann die chemische Natur einer Verbindung von der Natur ihrer Bestandtheile nicht unabhängig gedacht werden, nur solche Elemente (Kalium und Natrium) können daher mit einem dritten (z. B. Chlor) analoge Verbindungen erzeugen und einander substituiren, welche mit ähnlichen chemischen Affinitäten begabt sind. Es giebt aber wohl kaum zwei Körper, welche bezüglich ihres chemischen Charakters von einander entfernter stehen, als die Elemente Wasserstoff und Chlor. Da wo wir dieselben einander vertreten sehen, ist daher anzunehmen, dass das eine derselben, oder vielleicht beide, andere elektrochemische Eigenschaften besitzen, als wir ihnen beizulegen gewohnt sind. Mehrere Thatsachen lassen sich zur Unterstützung dieser Annahme anführen.

So leicht es ist, in den unorganischen binären Verbindungen festzustellen, welches der constituirenden Elementen das elektropositive und welches das negative Glied sei, so schwer wird es, von den einfachsten organischen Verbindungen uns darüber Rechenschaft zu geben. Wir wissen, dass hohe Temperatur unter prädisponirender Mitwirkung des Kaliums die unter gewöhnlichen Verhältnissen schlummernden Verwandtschaftskräfte des Kohlenstoffs und Stickstoffs erregt, aber welche Stellung diese beiden Elemente im Augenblick ihrer Vereinigung in der elektrochemischen Spannungsreihe erhalten, darüber wissen wir eben so wenig, als wir zu bestimmen vermögen, ob im Methyl der Kohlenstoff oder Wasserstoff das positivere Element sei.

Ist es aber denkbar, dass der elektropositive Wasserstoff und das

negative Chlor in einem Zustande existiren, wo sie sich dieser elektrochemischen Eigenschaften bis zu einem Grade entäussert haben, dass sie sich in ihren Verbindungen einander vertreten können?

Ich glaube, wir dürfen diese Frage bejahen. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass manche Elemente im freiem Zustande mit ganz anderen und zwar viel schwächeren Affinitäten begabt sind, als da, wo sie sich im Entstehungsmomente befinden. Eben der Wasserstoff, welcher im *status nascens* vielen Oxyden, z. B. der Salpetersäure, so leicht Sauerstoff entzieht, lässt dieselbe, sobald er, im gasförmigen Zustande einmal abgeschieden, damit in Berührung kommt, völlig unverändert, und es nimmt daher der einmal entbundené Wasserstoff in der elektrochemischen Spannungsreihe augenscheinlich einen ganz anderen Platz ein, wie das im *status nascens* befindliche Element; mit anderen Worten der Wasserstoff ist nicht absolut elektropositiv. In gleicher Weise, aber in umgekehrtem Sinne, lässt sich diese Vorstellung auf das Chlor und andere anwenden.

Den unzweideutigsten Beweis für die Annahme, dass ein und dasselbe Element unter gleichen äusseren Verhältnissen bald starke Verwandtschaftskräfte äussern, bald sich als beinahe indifferenter Körper zeigen, also einen durchaus verschiedenen elektrochemischen Charakter annehmen kann, liefert die von Schrötter gemachte Entdeckung des amorphen Phosphors, dessen chemisches Verhalten mit dem des normalen Phosphors so wenig Aehnlichkeit besitzt, dass man beide für ganz verschiedene Elemente halten würde, wenn man nicht verstände, den einen in den anderen zu verwandeln. Darf man nach solchen Erfahrungen die Möglichkeit bezweifeln, dass auch Wasserstoff und Chlor in einem anderen als dem gewöhnlichen Zustande existiren können, und dass sie da, wo sie einander substituiren, in ihren Eigenschaften vielleicht eben so ähnlich sind, wie etwa Sauerstoff und Schwefel? Sollte sich diese Ansicht als richtig erweisen, so würde damit der Widerspruch, in dem die Substitutionserscheinungen mit der elektrochemischen Theorie zu stehen scheinen, gehoben sein. Immerhin jedoch würde man leichtsinnig handeln, wollte man auf Grund einer einzigen Thatsache sogleich eine Theorie verwerfen, welche sich bis jetzt als zuverlässige Führerin in der Wissenschaft bewährt hat. Manche paradoxe Erscheinung hat erst in späterer Zeit eine befriedigende Erklärung erhalten.

Wenn vorhin gesagt worden ist, die Essigsäure und das Anilin erleiden bei der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor keine wesentliche Aenderung ihres chemischen Charakters, so hat dies nicht den Sinn, als ob es für die Natur der Verbindung völlig gleichgültig sei, ob sie Wasserstoff oder an dessen Stelle Chlor enthalte; vielmehr ist damit nur die Thatsache ausgesprochen, dass die Chloressigsäure die sauren Eigenschaften der Essigsäure, das Chloranilin den basischen Charakter des Anilins beibehalten haben. Bei genauerer Untersuchung erkennt man leicht, dass das Chlor, wo es den Wasserstoff substituirt, von seinem, wenn man

so sagen darf, ursprünglichen negativen Charakter stets etwas beibehält und davon, zwar in geringem Maasse aber doch in deutlich wahrnehmbarer Weise, auf die Verbindung, in welche es als Substitut des Wasserstoffs eintritt, überträgt. Am bemerkbarsten ist dies bei den Substitutionsproducten des Anilins. So sehr auch das Chlor- und Bromanilin in ihren Grundeigenschaften (ihrer Basicität) dem Anilin analog sind, so hat doch die Stärke der Basicität des Anilins durch den Eintritt von Chlor und Brom an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff merklich abgenommen; das Bromanilin ist eine schwächere Basis als das Anilin. In dem Dibromanilin macht sich der Einfluss des Broms noch deutlicher bemerkbar; das Dibromanilin besitzt nur sehr undeutliche basische Eigenschaften. Das Tribromanilin endlich ist ein völlig indifferenter Körper und dem Anilin nur durch seine Abstammung und Zusammensetzung verwandt. — Wie in diesem Falle mit jedem Atom Chlor oder Brom, welches eintritt, die Basicität des Anilins abnimmt, so sieht man umgekehrt die Säuren dadurch an Acidität meist gewinnen. Die Chloracetylsäure ist, obwohl weniger beständig, doch eine stärkere Säure, als die Acetylsäure, die Trichlormethyldithionsäure stärker als die Methyldithionsäure etc. Dies möge genügen, um die Ansicht zu unterstützen, dass die Natur einer Verbindung immer von der Natur ihrer Bestandtheile abhängig bleibt, und dass es nicht gleichgültig ist, welches Element einen bestimmten Platz darin einnimmt. Ich werde in Folgendem bei der Besprechung der Substitutionstheorie auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen.

Geschichtliche Bemerkungen zur Radicaltheorie.

In den Jahren 1815—1817 machte Berzelius die wichtige Beobachtung, dass sich die organischen Körper mit den unorganischen Oxyden in bestimmten oft multipeln Verhältnissen vereinigen, und bauete auf diese Aehnlichkeit in den Verbindungsverhältnissen der organischen, Sauerstoff enthaltenden Körper mit den unorganischen Oxyden die Hypothese*), dass jene ebenfalls als Oxyde zu betrachten seien, und sich von den unorganischen Oxyden dadurch unterscheiden, dass sie ein zusammengesetztes Radical enthalten. „Wir finden," sagt Berzelius in der zweiten schwedischen Auflage seines Lehrbuchs (Bd. I, S. 544. Stockholm 1817), „dass der Unterschied zwischen organischen und unorganischen Körpern darin besteht, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radical haben, alle organischen Substanzen dagegen von Oxyden mit zusammengesetztem Radical ausgemacht werden etc."

Obgleich diese Hypothese in der fast gleichzeitigen Entdeckung des Cyans und seiner Verbindungen eine ausgezeichnete Stütze hatte, so fand sie doch nicht sogleich die allgemeine verdiente Beachtung. Erst

*) Vergl. Berzelius Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. IV, S. 38 ff.

beinahe 20 Jahre später, nach der Entdeckung der Benzoylverbindungen von Wöhler und Liebig, fing man an, ihr grössere Aufmerksamkeit zu schenken. Inzwischen tauchten verschiedene andere, zum Theil rein willkürliche, zum Teil auf vereinzelte Thatsachen gegründete Ansichten über die chemische Constitution der organischen Verbindungen auf. Die Untersuchungen der Chemiker waren in jenem Zeitraume hauptsächlich auf die Aetherarten und deren Abkömmlinge gerichtet, und diese, als die am besten bekannten Verbindungen, wurden daher vorzugsweise als Prüfsteine der verschiedenen Betrachtungsweisen benutzt.

Was der allgemeineren Annahme und Anwendung der Radicaltheorie, nachdem sie von Berzelius ausgesprochen war, am meisten hindernd im Wege stand, war die fast gleichzeitig von Gay-Lussac gemachte Beobachtung, dass das spec. Gewicht des Aetherdampfs mit dem von 2 Vol. ölbildendes Gas und 1 Vol. Wasserdampf übereinstimmt, die Dampfdichte des Alkohols aber der von 1 Vol. ölbildendes Gas und 1 Vol. Wasserdampf gleich ist, woraus er folgerte, dass der Alkohol als eine Verbindung von 1 Vol., der Aether als eine Verbindung von 2 Vol. ölbildendes Gas mit 1 Vol. Wasser betrachtet werden könne. Diese Ansicht schien mit der bekannten Thatsache, dass der Alkohol durch Wasserentziehung, wenn Schwefelsäure darauf einwirkt, direct in Aether oder ölbildendes Gas verwandelt wird, in schönster Uebereinstimmung zu stehen. Sie wurde später, im Jahre 1828, von Dumas und Boullay weiter ausgeführt und auf alle übrigen Aetherarten ausgedehnt. Diese beiden Chemiker betrachteten die Aetherarten als Verbindungen des ölbildenden Gases: C_4H_4 (des Aetherins nach Berzelius), und das Aetherin selbst als einen dem Ammoniakgas analogen Körper, welcher durch Vereinigung mit 1 At. Wasser Aether, mit 2 At. Wasser Alkohol, mit 1 At. Salzsäure den Chloräther, mit 2 At. Schwefelsäurehydrat die Aetherschwefelsäure, mit 1 At. Oxalsäurehydrat den Oxaläther etc. bilde. Die Analogie dieser Verbindungen mit den Ammoniakverbindungen erhellt aus nachstehenden Formeln:

C_4H_4	Aetherin,
C_4H_4, HO	Aether,
C_4H_4, $2HO$	Alkohol,
C_4H_4, HCl	Chloräther,
C_4H_4, $HO.C_2O_3$ . .	Oxaläther,
C_4H_4, $2(HO.SO_3)$ . .	Aetherschwefelsäure,
NH_3	Ammoniak,
NH_3, HO	Ammoniumoxyd,
NH_3, HCl	Salmiak,
NH_3, $HO.C_2O_3$ . . .	Oxalsaures Ammoniak,
NH_3, $2(HO.SO_3)$ . .	Saures schwefelsaures Ammoniak.

Diese Hypothese oder die sogenannte Aetherintheorie war der erste Versuch, eine Reihe von Körpern durch ein gemeinschaftliches Band mit einander in Beziehung zu bringen; sie macht in dieser Hinsicht den An-

fang einer neuen Periode und ist daher für die Geschichte der Chemie von grösster Wichtigkeit.

Bald nachher, im Jahre 1832, erfolgte die epochemachende Entdeckung der Benzoylverbindungen von Wöhler und Liebig, welche Berzelius mit Recht als den Anfang eines neuen Tages in der organischen Chemie bezeichnet hat. Diese Entdeckung bestätigte die schon 16 Jahre zuvor von Berzelius ausgesprochene Vermuthung, dass in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale enthalten seien, welche darin eine ähnliche Rolle spielen, wie die einfachen Radicale der unorganischen Chemie. Denn obwohl es nicht gelang, das Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, selbst zu isoliren, so ergab sich doch eine vollständige Uebereinstimmung desselben mit den unorganischen Radicalen daraus, dass sich diese Atomgruppe unverändert auf eine Reihe von Elementen, Sauerstoff, Chlor, Brom, Cyan, Schwefel etc. übertragen lässt und damit Verbindungen liefert, welche mit bekannten unorganischen Oxyden, Chloriden, Cyanüren, Sulfiden u. s. w. die auffallendste Aehnlichkeit besitzen.

Jene Erfahrungen führten Berzelius direct zur Aufstellung der unter dem Namen der Aethyltheorie bekannten Hypothese, dass in den Aetherarten, gleichwie in den Benzoylverbindungen, ein zusammengesetztes Radical, das Aethyl: C_4H_5, existire, und dass jene als binäre Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Chlor, Cyan u. s. w. anzusehen seien.

Dieser Hypothese gemäss, welche besonders in Liebig einen warmen Vertheidiger fand, betrachten wir noch jetzt die vorhin namhaft gemachten Aetherarten nach folgenden rationellen Formeln zusammengesetzt:

Aethyl	(C_4H_5)	
Aethyloxyd	$(C_4H_5)O$	Aether,
Aethyloxydhydrat . .	$(C_4H_5)O.HO$	Alkohol,
Aethylchlorür . . .	$(C_4H_5)Cl$	Chloräther,
Oxalsaures Aethyloxyd	$(C_4H_5)O.C_2O_3$	Oxaläther,
Aethyloxydschwefelsäure	$(C_4H_5)O.SO_3 + HO.SO_3$	Aetherschwefelsäure.
etc.	etc.	

Wenige Jahre später bekannte sich auch Dumas, welcher bis dahin der Aetherintheorie gehuldigt hatte, zu der Ansicht, dass die organischen Stoffe Verbindungen zusammengesetzter Radicale seien, und dass das Aethyl als das Radical der Aetherarten angesehen werden müsse. Dumas scheint jedoch nur mit Widerstreben den Argumenten, welche besonders von Liebig zu Gunsten der Radicaltheorie geltend gemacht waren, nachgegeben zu haben, und sagte sich zwei Jahre später ganz davon los, nachdem er im Jahre 1839 die Entdeckung gemacht hatte, dass die Essigsäure durch Einwirkung von Chlor in eine Säure verwandelt wird, welche 3 At. Chlor anstatt 3 At. Wasserstoff enthält und noch mit ähnlichen Eigenschaften begabt ist, wie die Essigsäure selbst. Er begründete hiermit eine neue Theorie, die Typentheorie, indem er sich dabei zugleich auf

einige frühere Beobachtungen stützte, dass nämlich Chlorgas dem Wachs, Terpentinöl und anderen unter Salzsäurebildung Wasserstoff entzieht, und dass dafür eine gleiche Anzahl Chloräquivalente an seine Stelle tritt. Im Widerspruch mit der elektrochemischen Theorie beruht, nach Dumas, die Rolle, welche ein Grundstoff in der organischen Zusammensetzung spielt, nicht auf den ursprünglichen Eigenschaften desselben, sondern vielmehr auf dem Platze, welchen er in der Verbindung einnimmt. Es können, nach seiner damaligen Auffassung, in einer organischen Verbindung die einzelnen Elemente Atom für Atom durch andere vertreten werden, gleichgültig welchen elektrochemischen Charakter sie besitzen, ohne dass dadurch in der molekularen Gruppirung der Atome eine wesentliche Veränderung hervorgebracht wird. Die molekulare Gruppirung der Atome in der Chloressigsäure und dem Perchloräther, C_4Cl_5O, ist noch dieselbe, wie in der Essigsäure und dem Aether, obgleich aller Wasserstoff darin durch Chlor verdrängt ist. — Abgesehen von den gewöhnlichen Substitutionen, wo die negativen Elemente: Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Cyan etc. einander vertreten, sind bei den organischen Verbindungen bis jetzt nur Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor etc. beobachtet. Die Annahme Dumas, dass auch Kohlenstoff durch andere Elemente ersetzt werden könne, war jedenfalls eine voreilige, durch keine Beobachtung motivirte. —

Körper, welche eine gleiche Anzahl von Atomen und diese auf einerlei Weise verbunden enthalten, gehören jener Theorie zufolge einer natürlichen Familie derselben organischen Type an. Dumas unterscheidet chemische und mechanische Typen. Die chemischen Typen umfassen alle diejenigen Körper, welche eine gleiche Anzahl von Atomen auf einerlei Weise verbunden enthalten und mit ähnlichen Grundeigenschaften begabt sind. Die Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und Chloressigsäure, $C_4{}^{H}_{Cl_3}O_4$, gehören daher denselben chemischen Typen an, ferner Aldehyd, $C_4H_4O_2$, und Chloral, $C_4{}^{H}_{Cl_3}O_2$, Chloroform, C_2HCl_3, und Sumpfgas, C_2H_4 etc. Zu den mechanischen Typen gehören, nach Dumas, alle Verbindungen, in deren zusammengesetzten Atomen die Anzahl der Atome von Grundstoffen gleich ist, welche aber dabei die verschiedensten Eigenschaften besitzen können. Folgende Zusammenstellung möge hierzu als Beispiel dienen:

Methyloxyd . . .	$C_2\ H_3\ O$,
Ameisensäure . .	$C_2\begin{cases}H\\O_2\end{cases} O$,
Methylchlorür . .	$C_2\ H_3\ Cl$,
Chloroform . . .	$C_2\ Cl_3\ H$,
Sumpfgas	$C_2\ H_3\ H$,
Kohlensuperchlorid .	$Cl\ C_2\ Cl_3$.

Obige in ihren Eigenschaften ganz abweichende Verbindungen sind

nach Dumas Glieder einer grossen natürlichen Familie, einer molekularen oder mechanischen Type, da sie eine gleiche Anzahl von Elementen und diese auf gleiche Weise gruppirt enthält.

Dergleichen Formelspiele gehören eigentlich nicht in ein Lehrbuch der Chemie, und würden auch hier wie viele andere ähnliche unerwähnt geblieben sein, wenn sie nicht ein geschichtliches Interesse hätten und nicht lange Zeit hindurch von den ausgezeichnetsten Chemikern Frankreichs mit unbegreiflicher Selbsttäuschung gehandhabt wären. Wohl selten ist in der Wissenschaft eine neue Theorie mit solchem Gepränge und so grossem Vertrauen auf die Unfehlbarkeit derselben aufgestellt, als Dumas Typentheorie. Selten hat sich das unwissenschaftliche Verfahren und die Sucht, aus vereinzelten Thatsachen sogleich allgemeine Naturgesetze abzuleiten, mehr gestraft, als in diesem Falle. Von den zahlreichen Naturgesetzen, womit die Typen- und Substitutionstheorie die Wissenschaft beglücken wollten, hat eins nach dem andern zurückgenommen werden müssen, und zuletzt ist nichts davon übrig geblieben, als die nackte Thatsache, dass in vielen organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor substituirt werden kann, ohne dass dadurch die molekulare Gruppirung der Atome und in gewissen Fällen auch die charakteristischen Eigenschaften der Verbindung wesentlich geändert werden.

Gleichwohl ist nicht zu leugnen, dass die Wissenschaft indirect den grössten Gewinn daraus gezogen hat. Denn sie ist durch die entgegengesetzten Bestrebungen der Chemiker, sowohl derjenigen, welche jene Theorie zu begründen suchten, wie derjenigen, welche bemüht gewesen sind, den Beobachtungen eine andere Deutung zu geben, nicht nur mit einer Menge der werthvollsten Thatsachen bereichert, sondern es haben auch die gepflogenen Discussionen wesentlich zur Läuterung unserer Ansichten beigetragen.

Berzelius, vom ersten Augenblicke an der entschiedenste Gegner der Typentheorie, weil er die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Chlor wegen ihrer verschiedenen chemischen Eigenschaften mit der elektrochemischen Theorie für unvereinbar hielt, glaubte anfangs, dass die Chloressigsäure eine andere Constitution als die Essigsäure besitze, und sprach die Vermuthung aus, dass, während letztere die Sauerstoffverbindung des Acetyls sei, erstere eine den bekannten gepaarten Unterschwefelsäuren oder der Oxaminsäure analoge Constitution besitze, nämlich aus Oxalsäure mit Kohlensesquichlorid gepaart bestehe: Chloressigsäure $= HO . C_2Cl_3, C_2O_3$. Er ging von der Ansicht aus, dass die organischen Radicale, Aethyl, Acetyl etc., unveränderliche Atomgruppen seien, durch die elektrochemischen Gegensätze gerade der Elemente entstanden, welche sie zusammensetzen, und dass daher die Vertretung eines dieser Elemente durch ein anderes überhaupt nicht, am wenigsten aber die des positiven Wasserstoffs durch das negative Chlor möglich sei. Für diese weniger auf die Erfahrung sich stützende, als aus allgemeinen Principien abgeleitete Ansicht liessen sich in der That mehrere Beobachtungen anführen, welche ursprünglich zur

Begründung der Typentheorie hatten dienen sollen. Denn so günstig auch bei oberflächlicher Betrachtung die Erscheinung, dass im Aether der Wasserstoff Atom für Atom gegen Chlor ausgetauscht werden kann, der Ansicht zu sein scheint, dass hier eine Reihe von chlorhaltigen Körpern entstehe, welche noch die ursprüngliche Constitution des Aethers besitzen, so beweisen doch die Eigenschaften z. B. des sogenannten zweifach gechlorten Aethers, $C_4H_3Cl_2O$, auf's Unzweideutigste, dass derselbe in die Reihe der Acetylverbindungen gehört, dass also bei der Einwirkung des Chlors auf Aether, gerade wie durch die des Sauerstoffs, eine wesentliche Veränderung in der molekularen Gruppirung der Elemente des letzteren hervorgebracht wird.

Berzelius ist bei jener Gelegenheit noch einen Schritt weiter gegangen, indem er die Möglichkeit bestreitet, dass der Sauerstoff einen Bestandtheil von zusammengesetzten Radicalen ausmachen könne. „Eine solche Ansicht," sagt Berzelius (in seinem Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. I, S. 674), „ist derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure für das Radical der Schwefelsäure, oder das Mangansuperoxyd für das Radical der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt im Begriffe des Wortes Radical, dass derselbe den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit dem Sauerstoff verbunden ist." — Er betrachtete seitdem die Benzoësäure, das Chlorbenzoyl etc. nicht mehr als Verbindungen des sauerstoffhaltigen Benzoylradicals $C_{14}H_5O_2$, sondern nahm den Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_5$, als Radical derselben an, welcher letztere von da an das Benzoylradical hiess. Von dem Grundsatze geleitet, dass man sich bei der Erklärung des Unbekannten auf Bekanntes stützen müsse, verglich Berzelius die Zusammensetzung des sogenannten Chlorbenzoyls mit der des chromsauren Chromsuperchlorids, mit dem es in der That in vielen Punkten eine Uebereinstimmung zeigt, die des Benzamids mit dem Oxamid etc. In welcher Weise Berzelius sich die rationelle Zusammensetzung jener Verbindungen vorstellt, ergiebt sich am besten aus folgender Zusammenstellung der rationellen Formeln dieser und verwandter Körper:

Schwefelsaures Schwefelchlorid $SCl_3 . 2SO_3$ . . . . . $= SO_2, Cl$,
Kohlensaur. Kohlensuperchlorid
(Chlorkohlenoxyd) . . . . $CCl_2 . CO_2$ . . . . . $= CO, Cl$,
Chromsaures Chromsuperchlorid $CrCl_3 . 2CrO_3$ . . . $= CrO_2, Cl$,
Benzoylsaures Benzoylchlorid . $C_{14}H_5Cl_3 . 2C_{14}H_5O_3$ $= C_{14}H_5O_2, Cl$,
(Chlorbenzoyl)
Benzoylsaures Benzoylsulfid . . $C_{14}H_5S_3 . 2C_{14}H_5O_3 = C_{14}H_5O_2, S$,
(Schwefelbenzoyl)
Benzoylsaures Benzoylcyanid . $C_{14}H_5Cy_3 . 2C_{14}H_5O_3 = C_{14}H_5O_2, Cy$,
(Cyan-Benzoyl)
Benzoësäure . . . . $HO . C_{14}H_5O_3$ . . . . $= HO . C_{14}H_5O_2, O$,
Benzamid . . . . $C_{14}H_5O_2NH_2$

Berzelius dehnte diese Betrachtungsweise noch weiter aus, nicht

allein, wie schon zuvor erwähnt, auf die Chloressigsäure, sondern auch auf die zahlreichen Substitutionsproducte verschiedener Aetherarten und deren Abkömmlinge. Das zweifach gechlorte Aethyloxyd z. B. gehört nach ihm nicht mehr der Aethylreihe, sondern der Acetylreihe an, und ist eine Doppelverbindung von 1 At. Acetylsäure und 2 At. Acetylchlorid: $C_4H_3Cl_2O = 2\,C_4H_3Cl_3 . C_4H_3O_3$, acetylsaures Acetylchlorid. Von diesem Princip geleitet, drückt Berzelius die rationelle Zusammensetzung jener Classe von Verbindungen durch folgende Formeln aus:

$2\,C_4H_3Cl_3 . C_4H_3O_3$ zweifach gechlortes Aethyloxyd,
$2\,C_4H_3S_3 . C_4H_3O_3$ *éther sulfuré* (Malaguti),
$C_4H_3Cl_3 . 2\,C_4H_3O_3$ zweifach gechlorter Essigäther,
$HO . C_2Cl_3 . C_2O_3$. Chloressigsäure,
$5\,C_2Cl_3 . C_2O_3$ . . . fünffach gechlortes Aethyloxyd, Chloroxethosechlorid,
$2\,C_2Cl_3 . C_2O_3$ . . . sogenanntes Chloraldehyd,
$3\,C_2Cl_2 . C_2O_3$ . . . Chloroxethose,
$5\,C_2Cl_3 . 4\,C_2O_3$ . . gechlorter Oxaläther,
$C_2Cl_3 . C_2O_2, NH_2$ Chloracetamid.

Obige Vorstellungsweise von der Constitution der genannten Verbindungen hat im Allgemeinen wenig Eingang gefunden. Was die letzteren Körper, Chloraldehyd, Chloroxethose etc., betrifft, so sind die von Berzelius dafür aufgestellten Formeln rein willkürlich und dem chemischen Verhalten der Verbindungen schwierig anzupassen. Die einfache Beziehung, welche zwischen dem fünffach gechlorten Aethyloxyd und der Chloroxethose besteht, nämlich die Thatsache, dass ersteres durch Einwirkung von Schwefelkalium $^2/_5$ seines Chlorgehalts abgiebt und in Chloroxethose übergeht, welche, mit Chlorgas in Berührung, die verlorenen Chloratome direct wieder aufnimmt, spricht sich keineswegs in den von Berzelius vorgeschlagenen Formeln: $5\,C_2Cl_3 . C_2O_3$ und $3\,C_2Cl_2 . C_2O_3$ aus. Noch weniger ist die directe Ueberführung des Chloraldehyds durch Ammoniak in Chloracetamid aus den Formeln: $2\,C_2Cl_3 . C_2O_3$ (Chloraldehyd) und $C_2Cl_3 . C_2O_2NH_2$ (Chloracetamid) zu erklären. — Eine andere Schwierigkeit erwächst jener Betrachtungsweise daraus, dass man nicht begreift, wesshalb die Verbindung $HO . C_2Cl_3 . C_2O_3$ die Eigenschaften einer Säure hat, während alle andere analog zusammengesetzte Körper, z. B. $CCl_2 . CO_2$, $SCl_3 . 2SO_3$ oder $C_{14}H_5Cl_3 . 2\,C_{14}H_5O_3$ etc., sich nicht mit Basen vereinigen. Endlich sind die obigen Formeln des Chlorbenzoyls, Schwefelbenzoyls etc. für die einfachen Bildungs- und Zersetzungsweisen dieser Körper viel zu complicirt, namentlich ist die Entstehung des Benzamids: $C_{14}H_5O_2, NH_2$, aus der des Chlorbenzoyls: $C_{14}H_5Cl_3 + 2\,C_{14}H_5O_3$, ohne die gewagtesten Suppositionen nicht zu erklären, wenn man sie nach jenen rationellen Formeln zusammengesetzt betrachtet.

Liebig, welcher diese Vorstellungsweise nicht theilte, zugleich aber auch die Annahme eines sauerstoffhaltigen Radicals in den Benzoylver-

bindungen nicht mehr für zulässig hielt, stellt jener eine andere einfachere Ansicht gegenüber, dass nämlich das Chlorbenzoyl, Schwefelbenzoyl etc. eine Art wasserfreier Benzoësäure seien, welche an der Stelle des einen Atoms Sauerstoff 1 At. Chlor, Schwefel, Amid etc. enthalte:

Benzoësäure (wasserfrei)	$C_{14}H_5O_3$
Chlorbenzoyl	$C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$
Schwefelbenzoyl	$C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right.$
Benzamid	$C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

In gleichem Sinne betrachtete er das zweifach gechlorte Aethyloxyd und den daraus abgeleiteten zweifach geschwefelten Aether als das Oxychlorid und Oxysulfid des Acetyls, wie folgt:

zweifach gechlorter Aether . . .	$C_4H_3\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$
zweifach geschwefelter Aether . .	$C_4H_3\left\{\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right.$
sogenannter Chlorschwefeläther .	$C_4H_3\left\{\begin{matrix}O\\Cl\\S\end{matrix}\right.$

Wie bereits erwähnt, nahm Berzelius an, dass die Chloressigsäure nicht mehr die molekulare Gruppirung der Atome besitze, wie die Essigsäure, dass sie vielmehr aus Oxalsäure, mit Kohlensesquichlorid gepaart, bestehe, während letztere als eine Acetylverbindung zu betrachten sei. Von grösster Bedeutung war daher die einige Jahre nach der Entdeckung der Chloressigsäure von Melsens gemachte Beobachtung, dass sich die Chloressigsäure direct wieder in Essigsäure zurückverwandeln lässt, wenn man sie mit im *status nascens* befindlichen Wasserstoff in Berührung bringt. Es unterlag seitdem keinem Zweifel mehr, dass die Essigsäure und Chloressigsäure wirklich eine ähnliche Constitution besitzen. Berzelius, welcher die Wichtigkeit und Beweiskraft dieses Factums anerkannte, blieb gleichwohl dem Grundsatz der Unveränderlichkeit der organischen Radicale treu, sprach indess die Vermuthung aus, dass die Essigsäure vielleicht kein Acetylradical enthalte, sondern wie die Chloressigsäure eine gepaarte Oxalsäure sein möge, worin Methyl den Paarling bilde:

Essigsäure	$HO.C_2H_3, C_2O_3$,
Chloressigsäure	$HO.C_2Cl_3, C_2O_3$.

Berzelius hat jedoch diese Idee nicht weiter verfolgt, offenbar weil es damals noch an Thatsachen fehlte, um dieselbe gehörig zu begründen. Erst durch die Erfahrungen der letzteren Jahre ist es beinahe über allem Zweifel erhoben, dass Methyl in der Essigsäure wirklich präexistirt. Es ist nämlich gelungen, das Methyl direct daraus abzuscheiden, und ausserdem haben wir in der Methyl- und Trichlormethyldithionsäure zwei Säuren kennen gelernt, welche der Essigsäure und Chloressig-

säure vollkommen parallel laufen, worin aber die Paarlinge der letzteren statt mit C_2O_3 mit S_2O_5 verbunden vorkommen:

Essigsäure . . . . . . HO . C_2H_3, C_2O_3,
Chloressigsäure . . . . . HO . C_2Cl_3, C_2O_3,
Methyldithionsäure . . . HO . C_2H_3, S_2O_5,
Trichlormethyldithionsäure HO . C_2Cl_3, S_2O_5.

Eine andere kräftige Stütze hat die Annahme der Präexistenz des Methyls in der Essigsäure durch die Beobachtung erhalten, dass das Ammoniaksalz derselben durch Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäure in Wasser und Cyanmethyl zerfällt, und dass wiederum aus dem Holzgeist bereitetes Cyanmethyl — der Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Ameisensäure und Ammoniak völlig entsprechend — beim Kochen mit Kalilauge Essigsäure und Ammoniak liefert.

Obschon diese und ähnliche Beobachtungen jene Ansicht Berzelius' über die Constitution der Essigsäure zu bestätigen schienen, so war damit gleichwohl die Unveränderlichkeit der organischen Radicale noch nicht erwiesen. Im Gegentheil wurden durch Hofmann's wichtige Arbeit über die chlor- und bromhaltigen Anilinbasen Thatsachen ans Licht gebracht, welche jedem Zweifel darüber verbannten, dass in den organischen Radicalen Chlor an die Stelle von Wasserstoff eintreten kann, ohne dass die anfängliche molekulare Gruppirung der die Radicale zusammensetzenden Elemente dadurch eine Aenderung erleidet. Die Thatsache, dass im Anilin 1 oder 2 At. Wasserstoff durch Chlor, Brom und Jod ausgetauscht werden können, dass diese Substitutionsproducte trotz ihres Chlorgehalts noch basische Eigenschaften besitzen, und dass sie sich endlich durch einen ähnlichen Substitutionsprocess direct und vollständig wieder in Anilin verwandeln lassen, liefert dafür den klarsten Beweis. Wie diese Erscheinungen aufzufassen, und namentlich wie sie mit der elektrochemischen Theorie in Einklang zu bringen sind, ist bereits oben S. 29 besprochen.

Seitdem es als erwiesen angesehen werden darf, dass die organischen Radicale veränderliche, substitutionsfähige Atomgruppen sind, ist neuerdings die Frage angeregt worden, ob nicht die Annahme eines Acetylradicals in der Essigsäure, dem Chloräther etc. zulässig und mit den Thatsachen vereinbar sei, welche die Existenz des Methyls darin fast unzweifelhaft darlegen. In der That, so grosse Vorzüge auch die von Berzelius aufgestellte Hypothese, dass die Essigsäure eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure sei, vor der früheren Acetyltheorie (Acetyl = C_4H_3) hat, so ist man in neuerer Zeit doch wieder auf die Annahme eines Acetylradicals in der Essigsäure — jedoch in veränderter Gestalt — zurückgekommen. Ich habe im Jahre 1850 die Hypothese zu begründen gesucht, dass die Acetylverbindungen ein gepaartes Radical enthalten von der Form $(C_2H_3)^\frown C_2$, also 1 At. Methyl als Paarling von 2 At. Kohlenstoff, und dass diese letzteren hauptsächlich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors etc. bilden.

Diese Hypothese auf ihren Werth genau zu prüfen, war um so leichter, als in der organischen Chemie kaum ein Körper existirt, welcher so vielseitig und gründlich studirt ist, als die Essigsäure. Alle die mannigfachen Beziehungen, in denen diese Säure zu anderen Verbindungen steht, finden in der That durch obige Hypothese die einfachste und befriedigendste Erklärung, und man darf behaupten, dass in der Geschichte der Essigsäure, wie der Acetylverbindungen überhaupt, bis jetzt kein Factum bekannt ist, welches derselben Schwierigkeiten bereitet. Diese Betrachtungen führten direct zu der Vermuthung, dass auch das Kakodyl eine ähnliche Constitution besitze, dass es nämlich Arsenik in gepaarter Verbindung mit 2 At. Methyl enthalte, eine Ansicht, die sich in allen ihren Consequenzen als eine naturgemässe bewährt hat. Die Bildung des Kakodyloxyds aus essigsaurem Kali und arseniger Säure beruht demnach einfach auf der Uebertragung des Methyls vom Kohlenstoff auf das Arsenik:

$$2\,[KO\,.\,(C_2H_3)^\frown C_2,\,O_3] + AsO_3 = (C_2H_3)_2{}^\frown As,\,O + 2(KO\,.\,CO_2) + 2\,CO_2.$$

In den beiden letzten Jahren sind von Frankland und Löwig höchst wichtige Entdeckungen gemacht, welche die Existenz solcher gepaarter Radicale ausser allem Zweifel stellen, und die ein um so grösseres Gewicht haben, als sie verschiedene Wege vorzeichnen, dieselben fast unmittelbar aus ihren näheren Bestandtheilen zusammenzusetzen. Endlich hat die von Wöhler festgestellte Thatsache, dass das Telluräthyl sich wie ein einfaches Element verhält und direct mit Sauerstoff und Chlor verbinden lässt, nicht wenig dazu beigetragen, unsere Vorstellungen über die gepaarten Radicale zu kräftigen und namentlich die Ansicht zu unterstützen, dass die sogenannten gepaarten Dithionsäuren, z. B. die Methyl-, Phenyl- und Naphtyl-Dithionsäure die Sauerstoffverbindungen gepaarter Schwefelradicale: $(C_2H_3)^\frown S_2$, $(C_{12}H_5)^\frown S_2$, $(C_{20}H_7)^\frown S_2$, sind.

Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dass die Radicaltheorie, welcher von Anfang an und fast ohne Ausnahme von deutschen Naturforschern gehuldigt ist, bei den französischen Chemikern den lebhaftesten Widerspruch gefunden hat, bei vielen derselben vielleicht deshalb, weil sie nicht auf französischem Boden erwachsen ist. Dieser Eitelkeit verdankt die neueste Geschichte der Chemie zwei andere Hypothesen, von denen die eine, die Substitutionstheorie von Dumas bereits besprochen ist. Die zweite, damit in genauester Verbindung stehende Hypothese ist die sogenannte Kerntheorie von Laurent, die in Gerhardt längere Zeit einen warmen Vertheidiger fand und in Deutschland auch von Gmelin (in der neuesten Auflage seines Handbuchs) adoptirt worden ist. Dieselbe gleicht mehr einem Phantasiegemälde, wozu der Natur einzelne Skizzen entlehnt sind, als einer getreuen Zeichnung nach der Natur, und schmeckt zu sehr nach sogenannter Naturphilosophie, als dass sie bei wahren Naturforschern hätte Eingang finden können.

Die Hauptgrundsätze dieser Theorie sind folgende (siehe Gmelin, Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 16 ff.): „Die Atome der orga-

nischen Verbindungen sind theils Kerne, theils Verbindungen der Kerne mit verschiedenen, sich ausserhalb an dieselben anlegenden Stoffen. Die Kerne sind Zusammenhäufungen von Kohlenstoffatomen mit den Atomen einiger anderer Elemente, nach einer für jede Art von Kern bestimmten Zahl und Ordnung, zu mathematischen Figuren. Kerne, die bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, sind Stammkerne. Solche, deren Wasserstoffatome theilweise oder ganz durch Atome anderer Elemente vertreten sind, heissen abgeleitete Kerne." — Es verdient hier bemerkt zu werden, dass Laurent's Stammkerne nicht identisch sind mit den Kohlenwasserstoffen, welche wir als die organischen Radicale ansprechen. Um dies durch ein Beispiel zu erläutern, so ist C_2H_2 der Kern der Methylverbindungen. Dadurch dass sich 1 oder 2 Atome Wasserstoff an dasselbe anlagern, entsteht Methyl $C_2H_2 + H$ oder Grubengas $C_2H_2 + 2H$, durch Hinzutreten von 1 oder 2 At. Wasser wird Methyloxyd und Holzgeist gebildet etc. Kerne ähnlicher Art sind das ölbildende Gas, das Naphtalin u. a. — „Die Wasserstoffatome der Stammkerne können durch die Haloide, Sauerstoff und Stickstoff und durch verschiedene Verbindungen, wie NO_4, H_2N etc., vertreten werden. Dadurch, dass eine gewisse Anzahl Wasserstoffatome des Stammkernes durch Chlor, Jod oder Brom substituirt sind, ändern sich seine Eigenschaften weniger, als bei der Vertauschung eben so vieler Wasserstoffatome mit Sauerstoff, Untersalpetersäure oder Amid. Alle Kerne sind neutral, auch wenn sie Sauerstoff, Chlor, Untersalpetersäure etc. enthalten. Zu den z. B. vom Stammkern $C_{20}H_8$, dem Naphtalin, abgeleiteten Kernen gehören folgende (heterogene) Stoffe: $C_{20}H_7Cl$, $C_{20}H_6Br_2$, $C_{20}H_3Br_2Cl_3$, $C_{20}Cl_8$ und sogar auch das Naphtalidin $= C_{20}H_7(H_2N)$. Durch Anlagerung der Atome verschiedener Elemente an die Kerne entstehen mehrere zu derselben Reihe gehörige neue Typen, die nach der Zahl und Natur der aussen angelagerten Atome verschieden sind. Die stets paare Zahl der letzteren beträgt selten mehr als sechs. So kann ein Stammkern 2, 4 oder 6 At. Sauerstoff aufnehmen. Im ersten Falle entsteht meistens ein neutrales Oxyd, selten eine schwach saure Verbindung, z. B. das Aldehyd, C_4H_4, O_2, und Phenylsäure, $C_{12}H_6, O_2$. Im zweiten Falle entsteht eine einbasische Säure, z. B. die Ameisensäure, C_2H_2, O_4, und Essigsäure, C_4H_4, O_4; im letzten Falle resultirt eine zweibasische Säure, wie die Oxalsäure, $C_4H_2O_2, O_6$ (deren Stammkern C_4H_4 ist)." Genug der Laurent'schen Philosophie und seiner auf dem Papier gemachten Naturgesetze, die jetzt bereits verschollen sind und deshalb um so weniger einer weiteren Erörterung bedürfen.

Gegen die Radicaltheorie ist besonders von den Anhängern der Substitutions- und Kerntheorie der Einwand erhoben, dass die vielen organischen Radicale rein hypothetischer Natur sind, indem man bis vor Kurzem nur das Cyan und Kakodyl im freien Zustande kannte. Als es darauf Frankland und mir glückte, einige der Aetherradicale auf verschiedenem Wege zu isoliren, hat man aus verschiedenen Eigenschaften der-

selben folgern zu müssen geglaubt, dass sie nicht die eigentlichen Radicale, sondern isomerische Modificationen derselben seien, und zwar solche, welche ein doppelt so grosses Atomgewicht besitzen, als jene. Das aus dem essigsauren Kali durch Elektrolyse gewonnene Methyl ist demnach nicht C_2H_3, sondern C_4H_6, das aus dem Jodamyl durch Zink abgeschiedene Amyl nicht $C_{10}H_{11}$, sondern $C_{20}H_{22}$, u. s. w. Den ersten Grund zu dieser Ansicht entnahmen Laurent und Gerhardt dem von ihnen erfundenen Gesetze der paaren Atomzahlen, dass nämlich die Zahl der Wasserstoffatome in einer organischen Verbindung (wenn sie, wie in diesem Falle, nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, das des Kohlenstoffs = 6 gesetzt) stets eine gerade sei. Da nun das Methyl, Aethyl und Amyl ungerade Zahlen von Wasserstoffatomen enthalten, so beweist ihnen jenes Gesetz, dass die Atomgewichte derselben doppelt so hoch anzunehmen seien. Man beachte wohl, dass das, was Andere für eine in vielen Fällen brauchbare Regel halten würden, von Laurent und Gerhardt für Naturgesetze ausgegeben werden, ein Gesetz, welches wahrscheinlich eben so viele Ausnahmen erleidet, wie die Annahme, dass die Atomgewichte sämmtlicher Elemente einfache Multipla vom Gewicht des Wasserstoffatoms seien. Ich wiederhole hier, was ich bereits an einem anderen Orte ausgesprochen habe, dass die Chemie kein Rechenexempel ist, wozu Laurent und Gerhardt dieselbe glauben stempeln zu können.

Ein anderes Argument für die Verdoppelung der Atomgewichte jener Aetherradicale ist dem Umstande entlehnt, dass die Siedepunkte der isolirten flüchtigen Radicale des Butyls, C_8H_9, Amyls, $C_{10}H_{11}$, und Caproyls, $C_{12}H_{13}$, nicht um je 20° steigen, wie man wegen der Differenz von je C_2H_2 vermuthen sollte, sondern um je 40° auseinanderliegen, was allerdings anzudeuten scheint, dass jene Körper um je $2\,C_2H_2$ in ihrer Zusammensetzung differiren, und demnach ein doppelt so hohes Atomgewicht, $C_{16}H_{18}$, $C_{20}H_{22}$, $C_{24}H_{26}$, besitzen. Es darf hierbei jedoch nicht übersehen werden, dass das Gesetz der Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen bei homologen Körpern viele Ausnahmen gestattet, dass es z. B. noch immer unerklärt bleibt, weshalb Methyloxyd und Methyloxydhydrat und selbst Aether und Alkohol bei niederen Temperaturen sieden, als das Wasser, deren Homologe sie sind. Es ist denkbar, dass die genannten Radicale die Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen, welche man bei ihren Verbindungen mehrfach wahrgenommen hat, im isolirten Zustande nicht in gleicher Weise zeigen.

Je häufiger jene oft sehr nützliche Regel von der Natur nicht befolgt wird, mit desto grösserer Vorsicht muss man sie handhaben, und desto unsicherer sind die Argumente, welche man daraus für oder gegen eine Ansicht ableitet.

Endlich hat man dem chemischen Verhalten obiger Aetherradicale einen Beweis gegen die Ansicht entnehmen zu können geglaubt, dass sie die wahren Aetherradicale sind, indem dieselben sich völlig indifferent

gegen Sauerstoff, Schwefel etc. verhalten, und mit Chlor nicht direct sich zu Chlorüren verbinden, sondern vielmehr unter Salzsäurebildung verschiedene Substitutionsproducte liefern. Man ist hierbei von der vorgefassten Meinung ausgegangen, dass diese Radicale, ähnlich dem Kalium oder Kakodyl, mit starken Verwandtschaftskräften begabt sein müssten, eine Vorstellung, zu der vielleicht besonders noch der Umstand beigetragen haben mag, dass alle früheren Versuche, sie zu isoliren, erfolglos blieben. In diesem Vorurtheil befangen, scheint man vergessen zu haben, dass die Verbindungen jener Radicale Analoga der Wasserstoffverbindungen sind, und die Radicale selbst daher voraussichtlich mit dem Wasserstoff die meiste Aehnlichkeit besitzen, dass aber der freie Wasserstoff ohne Vermittelung eines anderen Agens, ohne Wärme und Licht sich eben so wenig als das Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl etc. direct mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor vereinigt. Die Beobachtung, dass aus gleichen Volumen Methyl und Chlor im Lichte nicht Chlormethyl entsteht, dass vielmehr die stärkeren Verwandtschaften des Chlors zu den einzelnen Wasserstoffatomen des Methyls sich geltend machen, kann durchaus nicht befremden. Auch das Kakodyl, dem jener Ansicht nach die Aetherradicale durchaus gleichen sollen, zeigt gegen freien Sauerstoff und Chlor, die es geradezu zersetzen, ein ganz ähnliches Verhalten.

Es mag immerhin möglich sein, dass die Körper, welche wir gegenwärtig für die Aetherradiclae halten, ein doppelt so hohes Atomgewicht besitzen, dass mithin die eigentlichen Radicale noch unbekannt sind; aber die für diese Ansicht bis jetzt geltend gemachten Thatsachen sind keineswegs beweisend. Halten wir daher an der einfacheren Vorstellung fest, dass sie die wahren Aetherradicale sind.

Eine wichtige Bereicherung ist der Radicaltheorie durch die schon S. 24 besprochene neueste Entdeckung Gerhardt's von Ammoniaken zu Theil geworden, deren drei Wasserstoffatome der Reihe nach durch sauerstoffhaltige Atomgruppen oder vielmehr Radicale vertreten sind. Nachdem ich schon früher darauf hingewiesen hatte, dass wir uns der Annahme von Untersalpetersäure enthaltenden, also sauerstoffhaltigen Radicalen nicht erwehren können, und dass solche auch in der Salicylsäure und Anisylsäure angenommen werden müssen, hat Gerhardt durch jene Entdeckung den unzweifelhaftesten Beweis dafür geliefert, dass sauerstoffhaltige Radicale wirklich existiren, und damit die besonders von Berzelius hartnäckig vertheidigte Ansicht thatsächlich widerlegt, dass die Annahme von Sauerstoff in einem Radical dem Begriffe des Wortes Radical widerstreite. Es ist dadurch zugleich die ursprüngliche Benzoyltheorie von Wöhler und Liebig rehabilitirt, nämlich ausser Zweifel gestellt, dass das sauerstoffhaltige Benzoylradical: $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$ als selbständige Atomgruppe auftritt, im Chlorbenzoyl, $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2, Cl$, mit 1 Atom Chlor, in der Benzoësäure, $HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2, O$, mit 1 Atom Sauerstoff verbunden etc.

Wir haben demnach in der Benzoësäure und den verwandten Ver-

bindungen je zwei Radicale zu unterscheiden, nämlich entferntere, sauerstofffreie, z. B. das Benzoyl, $(C_{12}H_5)^\frown C_2$, und Acetyl, $(C_2H_3)^\frown C_2$, welche in den niederen Oxydationsstufen, dem sogenannten Benzoylwasserstoff, $HO.(C_{12}H_5)C_2O$, und dem Aldehyd, $HO.(C_2H_3)^\frown C_2, O$, enthalten sind, und nähere, sauerstoffhaltige, $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$ und $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$, die mit 1 Atom Sauerstoff verbunden die Benzoësäure und Essigsäure zusammensetzen. Will man daher die näheren Bestandtheile der Benzoësäure und Essigsäure, die wir darin als selbständige Atomgruppen erkannt haben, durch rationelle Formeln veranschaulichen, so muss dies, so weit gegenwärtig unsere Erfahrungen reichen, durch die Formeln $HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2, O$ und $HO.(C_2H_3)^\frown C_2O_2, O$ geschehen. Gleichwohl wird man gewiss in den meisten Fällen die einfacheren Formeln $HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3$ und $HO.(C_2H_3)C_2, O_3$ nach wie vor gebrauchen. Ueber die Nomenclatur jener sauerstoffhaltigen Radicale wird in dem folgenden Abschnitte „Terminologie der organischen Verbindungen" die Rede sein.

In neuester Zeit sind, in Folge höchst wichtiger Entdeckungen von Williamson, Chancel und Gerhardt, neue Vorstellungen über die chemische Constitution organischer Körper aufgetaucht, welche in Frankreich und England schnell Beifall gefunden haben. Im Jahre 1850 fand Williamson, dass das Aethyloxyd-Kali (erhalten durch Auflösen von Kalium in Alkohol) mit Jodäthyl beim gelinden Erwärmen sich geradeauf in Jodkalium und Aether verwandelt, und dass, wenn man statt des Jodäthyls Jodmethyl oder Jodamyl anwendet, neue Aether entstehen, welche als Verbindungen von 1 Atom Aethyloxyd mit 1 Atom Methyloxyd oder Amyloxyd angesehen werden können:

$$KO.(C_4H_5)O + (C_4H_5)J = 2(C_4H_5)O + KJ,$$

$$KO.(C_4H_5)O + (C_2H_3)J = (C_4H_5)O.(C_2H_3)O + KJ.$$

Williamson zog hieraus den Schluss, dass das Atomgewicht des Aethyloxyds verdoppelt werden müsse, eine Ansicht, die schon früher von Gerhardt ausgesprochen war und die er mit der damals von ihm als Naturgesetz gehandhabten (häufig zutreffenden) Regel motivirte, dass die Dampfdichte der flüchtigen organischen Verbindungen viermal so gross ist, als die Summe der Dampfdichten der constituirenden Elemente. Derselbe adoptirte zugleich die alte Berzelius'sche Ansicht, dass 1 Atom Wasser 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden enthalte, und schloss sich der von Gerhardt vertheidigten Ansicht an, dass das eine Wasserstoffatom des Wassers durch ein Atom eines Metalls, z. B. Kalium, vertreten werden könne (eine Hypothese, welche Gerhardt zwang, die Atomgewichte aller Metalle zu halbiren), dass also Kaliumoxydhydrat Wasser sei, worin 1 Atom Kalium die Stelle von 1 Atom Wasserstoff einnimmt.

$$\text{Wasser} = \left.\begin{matrix} h^{*)} \\ h \end{matrix}\right\} O; \ \text{Kaliumoxydhydrat} = \left.\begin{matrix} h \\ k \end{matrix}\right\} O; \ \text{Kaliumoxyd} = \left.\begin{matrix} k \\ k \end{matrix}\right\} O.$$

*) Die kleinen Buchstaben h, k, n etc. in den chemischen Formeln bezeichnen

Von dieser Vorstellung ausgehend, hat Williamson auf Grund der obigen Versuche die Hypothese aufgestellt, dass Alkohol und Aether Wasser sei, in welchem ein oder beide Atome Wasserstoff durch ein oder zwei Atome Aethyl (1 Atom Aethyl = $C_2 h_5$) substituirt sind.

Alkohol = $\left.\begin{matrix} h \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$; Aether = $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$; Aethyloxyd-Kali = $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ k \end{matrix}\right\} O$.

In derselben Beziehung zum Wasser, wie der Aether, stehen nach ihm auch die zuvor genannten Verbindungen von Aethyloxyd mit Methyloxyd oder mit Amyloxyd:

Aethyloxyd-Methyloxyd = $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C h_3 \end{matrix}\right\} O$; Aethyloxyd-Amyloxyd = $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C_5 h_{11} \end{matrix}\right\} O$.

Williamson hat dieselbe Betrachtungsweise kurz darauf auch auf die Essigsäure ausgedehnt. Indem er die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure als einen einfachen Substitutionsprocess ansieht, durch welchen 1 Atom Sauerstoff an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff des Aethyls tritt, stellt er die Essigsäure ebenfalls als Alkohol dar, dessen Aethylatom von der Atomgruppe $C_2 h_3 O$ (Williamson's Othyl) eingenommen wird, oder als Wasser, in welchem $C_2 h_3 O$ die Stelle von 1 Atom Wasserstoff vertritt:

Alkohol = $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ h \end{matrix}\right\} O$; Essigsäure = $\left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ h \end{matrix}\right\} O$; Essigäther = $\left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$.

Jene Ideen sind von Gerhardt mit Enthusiasmus aufgenommen und auf die von ihm entdeckten wasserfreien organischen Säuren angewandt. Die wasserfreie Essigsäure und Benzoësäure sind nach ihm nicht $C_4 H_3 O_3$ und $C_{14} H_5 O_3$, sondern ebenfalls Wasser, und stehen zu diesem in ähnlicher Beziehung wie der Aether:

Aether = $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$; wasserfreie Essigsäure = $\left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ C_2 h_3 O \end{matrix}\right\} O$;

wasserfreie Benzoesäure = $\left.\begin{matrix} C_7 h_5 O \\ C_7 h_5 O \end{matrix}\right\} O$.

Gerhardt hat diese wasserfreien Säuren durch Zersetzung der entwässerten Kali- oder Natronsalze mit den Oxychloriden der Säureradicale erhalten: $\left.\begin{matrix} C_7 h_5 O \\ k \end{matrix}\right\} O + C_7 h_5 O . cl = \left.\begin{matrix} C_7 h_5 O \\ C_7 h_5 O \end{matrix}\right\} O + k cl$, und findet die Bestätigung seiner Ansicht von der Constitution dieser und ähnlicher Säuren in der Beobachtung, dass durch Einwirkung von dem sauerstoffhaltigen Chlorbenzoyl auf essigsaures Kali ein Körper $\left.\begin{matrix} C_7 h_5 O \\ C_2 h_3 O \end{matrix}\right\} O$ entsteht, der zu der wasserfreien Benzoësäure in ähnlichem Verhältniss steht, wie das Aethyloxyd-Methyloxyd zum Aether, nämlich

$$\left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ k \end{matrix}\right\} O + C_7 h_5 O . cl = \left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ C_7 h_5 O \end{matrix}\right\} O + k cl;$$

---

die Elemente, deren Atomgewichte von Gerhardt halb so gross angenommen werden, als gewöhnlich geschieht: O = 100; h = 6,25; k = 24,7; n = 87,5 etc.

der also als Wasser, $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O$, sich darstellt, dessen eines Wasserstoffatom durch das sauerstoffhaltige Benzoyl, dessen anderes durch das sauerstoffhaltige Acetyl (Williamson's Othyl) substituirt ist.

Die bei den französischen Chemikern besonders vorherrschende Neigung, aus einzelnen Thatsachen allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen, wovon die ursprüngliche Substitutionstheorie das erste warnende Beispiel lieferte, hat auch Gerhardt unlängst wieder verleitet, auf Grund der obigen Thatsachen eine neue Hypothese aufzubauen.

„Bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft," sagt Gerhardt*), „lassen sich die organischen Verbindungen auf drei oder vier Typen zurückführen, deren jeder gewisse Reihen geben kann, ähnlich denjenigen, welche die Ameisensäure und Stearinsäure, das Kali und die Schwefelsäure darbieten; diese Typen sind:

Wasser . . . . . . $h_2 O$,
Wasserstoff . . . . h_2,
Chlorwasserstoff . . . $h\,cl$,
Ammoniak . . . . . $h_3 n$.

„Indem diese Typen ihren Wasserstoff gegen gewisse Gruppen austauschen, lassen sie die Säuren, die Alkohole, die Aether, die Hydrüre, die organischen Radicale, die organischen Chlorverbindungen, die Acetone, die Basen entstehen.

„Die durch einen jeden Typus gegebene Reihe hat ihre äussersten Enden, welche man als positive oder linke Seite und als negative oder rechte Seite bezeichnen kann. Eine organische Gruppe, die den Wasserstoff ersetzt und selbst auf die positive Seite zu setzen ist, wird Verbindungen hervorbringen, die gleichfalls auf diese Seite gehören; die Atomgruppen Methyl, $C\,h_3$, Aethyl, $C_2 h_5$, Amyl, $C_5 h_{11}$, z. B. werden bei dieser Substitution Alkohole geben, die sich dem Wasser ähnlich verhalten, Aldehyde oder Radicale, die dem Wasserstoff, Aether, die dem Chlorwasserstoff, Basen, die dem Ammoniak sich ähnlich verhalten. Die eben erwähnten Atomgruppen verhalten sich in der That ähnlich wie Kalium oder andere sogenannte elektropositive Metalle; die Oxyde (die Alkohole) und die Alkaloide, welche so entstehen, verhalten sich wie Basen, in so fern sie fähig sind, sich mit den auf der entgegengesetzten Seite der Reihe stehenden Säuren zu verbinden.

„Andere Atomgruppen, wie z. B. das Cyan, $C\,n$, das Acetyl, $C_2 h_3 O$, das Benzoyl, $C_7 h_5 O$, geben, indem sie an die Stelle des Wasserstoffs in den genannten Typen treten, Verbindungen, die von den Wasserstoffverbindungen weiter abstehen, als die so eben besprochenen Verbindungen, welche mehr rechts, auf der negativen Seite ihren Platz finden. Die durch diese Atomgruppen gebildeten Oxyde verhalten sich der Schwefelsäure ähnlicher, als dem Kali.

*) Annalen der Chemie [2] Bd. XI, S. 174.

„Folgende Zusammenstellung kann diese Ansicht verdeutlichen:

Typus.	Linke od. positive Seite.	Intermediäre Verb.	Rechte oder negative Seite.
Wasser $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}O$ Alkohol.	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure.
	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}O$ Aether.	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Essigsäure.
	$\left.\begin{matrix}C\,h_3\\C_2h_5\end{matrix}\right\}O$ Aethyl-methyläther	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\C_7h_5O\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Essig-Benzoësäure.
	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}O$ Essigäther.	. . . .
Wasserstoff $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\end{matrix}\right\}$ Aldehyd.
	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}$ Aethyl.	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}$ Acetyl.
	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C\,h_3\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}$ Aceton.	. . . .
Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}h\\cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\cl\end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoffäther.	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\cl\end{matrix}\right\}$ Chloracetyl.
Ammoniak $\left.\begin{matrix}h\\h\\h\end{matrix}\right\}n$	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\\h\end{matrix}\right\}n$ Aethylamin.	. . . . . .	$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\\h\end{matrix}\right\}n$ Acetamid.
	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}n$ Diäthylamin.	. . . . . .	. . . .
	$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}n$ Triäthylamin.	. . . . . .	. . . .

„Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, wo sich Repräsentanten für die wichtigsten jetzt bekannten chemischen Species verzeichnet finden, dass bei Festhaltung des Gesichtspunkts der Reihenbildung von den Typen aus dieselbe Theorie auf die Aether wie auf die Basen, auf die Radicale wie auf die Aldehyde, auf die Basen wie auf die Amide Anwendung finden kann.

„Indem der Typus *Wasser* die Hälfte seines Wasserstoffs gegen einen Kohlenwasserstoff, Ch_3, C_2h_5 u. s. w. austauscht, entsteht ein Alkohol; indem der ganze Gehalt an Wasserstoff gegen eine solche Atomgruppe ausgetauscht wird, entsteht ein entsprechender Aether.

„Derselbe Typus, indem er die Hälfte seines Gehalts an Wasserstoff gegen eine Atomgruppe austauscht, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, bildet das sogenannte Hydrat einer einbasischen Säure, die sich der Essigsäure ähnlich verhält. Werden die zwei Atome Wasserstoff im Wasser auf diese Weise substituirt, so entsteht die entsprechende wasserfreie Säure. In dem Falle endlich, wo die Substitution der zwei Atome Wasserstoff zur Hälfte durch einen Kohlenwasserstoff, wie Aethyl oder Methyl, zur Hälfte durch eine solche sauerstoffhaltige Atomgruppe,

wie sie in einer einbasischen Säure enthalten ist, bewirkt wird, entsteht ein Aether dieser Säure.

„Der Typus *Wasserstoff* kann dieselben Substitutionen erleiden, wie der Typus Wasser, und eben so viele Verbindungen hervorbringen.

„Die dem Sumpfgas ähnlichen und unter dem Namen der *Hydrüre* bekannten Verbindungen stehen offenbar zum Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die Alkohole zum Wasser; die Radicale Aethyl und Methyl entsprechen den Aethern dieser Alkohole. Die Aldehyde stehen zu dem Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die einbasischen Sauren zum Wasser; das Acetyl, das Benzoyl und andere sauerstoffhaltige Radicale entsprechen den wasserfreien Säuren; die Acetone endlich, wie schon Chancel hervorgehoben hat, repräsentiren die Aether der Aldehyde und stehen somit zu dem Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die Aether der einbasischen Säuren zum Wasser.

„Der Typus *Chlorwasserstoff* lässt einerseits, wenn die Substitution durch Kohlenwasserstoffe geschieht, die Chloräther, d. h. die Chlorverbindungen, die dem Chlorkalium oder den Chlorverbindungen der elektropositiven Elemente entsprechen, entstehen; andererseits, wenn dieselbe Substitution durch die in den einbasischen Säuren enthaltenen Atomgruppen geschieht, elektronegative Chlorverbindungen, wie das Chloracetyl oder Chlorbenzoyl, die den einbasischen Säuren entsprechen.

„Von dem Typus *Ammoniak* endlich leiten sich die Basen ab, die sich mit Säuren verbinden können, oder die Amide, die sich mit Basen (wie Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd u. a.) verbinden können, je nachdem die Substitution von Wasserstoff im Ammoniak durch die Atomgruppen geschieht, welche basische Substanzen (Alkohole, organische Oxyde) entstehen lassen, oder durch die Atomgruppen, welche die organischen Säuren hervorbringen. Die dem Ammoniumoxydhydrate entsprechenden Verbindungen sind an dem anderen Ende der Reihe durch die Amidsäuren repräsentirt.

„Man sieht durch diesen raschen Ueberblick, wie sehr die allgemeine Theorie der organischen Verbindungen durch die Anwendung des Begriffs der Reihe vereinfacht werden kann. Diese Verbindungen verwirren nicht mehr durch ihre Zahl und ihre Mannigfaltigkeit, denn statt in vereinzelten Theorien für die Aether, Amide, Basen oder Säuren aufgefasst zu werden, die unter sich in keinem Zusammenhang stehen, sind sie nur Glieder, deren Eigenschaften aus der Stelle, welche diese Glieder in der Reihe einnehmen, sich voraussehen lassen. Und was gewiss den Vortheil eines solchen Systems erhöht, das ist die Aehnlichkeit in der Entstehungs- und Zersetzungsweise, welche es für alle in ihm zusammengefassten Verbindungen ausdrückt; die Erfahrung zeigt in der That, dass die organischen Verbindungen fast stets das Resultat von Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft sind, ähnlich denjenigen Zersetzungen, die wir in der unorganischen Chemie bewirken. Indem man diese Verbindungen auf eine kleine Zahl von Typen — Wasserstoff, Wasser, Chlor-

wasserstoff, Ammoniak — bezieht, die der unorganischen Chemie entnommen sind, vereinfacht man augenscheinlich das Studium der organischen Chemie, weil man nur die elementarsten Begriffe der Wissenschaft dazu anzuwenden braucht.

Kritik der Williamson-Gerhardt'schen Theorie.

Bei Aufstellung einer neuen Hypothese ist vor Allem nachzuweisen, einmal, dass die Thatsachen, worauf sich eine solche stützt, mit den bis dahin herrschenden Ansichten entweder überhaupt nicht oder minder gut zu vereinigen sind, und zweitens, dass die neue Hypothese auch in allen ihren Consequenzen sich bewährt. Das erstere ist weder von Williamson noch von Gerhardt geschehen, und ich halte es daher für nothwendig, hier nachzuweisen, dass die Erklärung der von jenen gemachten Entdeckungen durch die bisherige Radicaltheorie in keiner Weise Schwierigkeiten verursacht.

Williamson entlehnt der von ihm beobachteten neuen Bildungsweise des Aethers (aus Aethyloxyd-Kali und Jodäthyl) mit Rücksicht auf die Entstehung von Aethyloxyd-Methyloxyd (aus Aethyloxyd-Kali und Jodmethyl) die Hauptstütze für die Annahme, dass das Aethyloxyd zwei Atome Aethyl enthalte. Es ist nicht zu läugnen, dass die analoge Entstehungsweise von Aether und Aethyloxyd-Methyloxyd in den Williamson'schen Formeln: $\left.\begin{matrix}C_2 h_5\\C_2 h_5\end{matrix}\right\}O$ für Aether und $\left.\begin{matrix}C_2 h_5\\C\ h_3\end{matrix}\right\}O$ für Aethyloxyd-Methyloxyd einen überraschend einfachen und conformen Ausdruck gewinnt; aber damit allein ist noch keineswegs der Beweis geführt, dass die Sache sich wirklich so einfach verhält. Man erwäge einen anderen sehr ähnlichen Fall. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zerlegen sich in Wasser und Schwefel, Schwefelwasserstoff und selenige Säure in Wasser und Selenschwefel, $Se S_2$. Man könnte daraus eben so gut, wie Williamson in Bezug auf den Aether gethan hat, folgern, dass das Molekül Schwefel drei Schwefelatome enthalte, von denen das eine im Selenschwefel durch Selen ersetzt ist.

Gegen die Annahme, dass das Aethyloxyd-Methyloxyd wirklich eine chemische Verbindung von Aethyloxyd mit Methyloxyd sei, in der das eine als elektropositives, das andere als elektronegatives Glied auftritt, könnte man den Einwand erheben, dass zwei Körper, die einander so nahe stehen, wie das Aethyloxyd und Methyloxyd, in ihrem elektrochemischen Charakter unmöglich verschieden genug sind, um sich gegenseitig zu einer beständigen Verbindung vereinigen zu können. Dieser Einwurf ist jedoch durch zahlreiche Beispiele namentlich aus der unorganischen Chemie leicht zu entkräften. Nicht nur Selen und Schwefel, die in der elektrochemischen Spannungsreihe gewiss nicht weiter von einander abstehen, als das Methyloxyd und Aethyloxyd, verbinden sich mit einander, sondern selbst die einander so ähnlichen Elemente

Chlor und Jod vereinigen sich direct in verschiedenen Proportionen zu J Cl und $J\,Cl_3$. Mag man immerhin das erstere der Gerhardt'schen Auffassung gemäss als 1 Chlormolekül $= \left.\begin{matrix}cl\\cl\end{matrix}\right\}$ betrachten, in welchem 1 At. Chlor durch 1 At. Jod vertreten ist $= \left.\begin{matrix}cl\\i\end{matrix}\right\}$, so lässt wenigstens die zweite Verbindung eine solche Deutung nicht zu.

Durch Destillation gleicher Aequivalente von methyloxydoxalsaurem Kali und äthyloxydschwefelsaurem Kali erhielt Chancel eine zusammengesetzte Aetherart, welche die Elemente von oxalsaurem Aethyloxyd und oxalsaurem Methyloxyd enthält. Nach Chancel ist dieselbe zweibasische Oxalsäure, $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\} C_2\,O_4 \left(= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} C_4\,O_8\right)$, deren basische Wasserstoffatome, das eine durch 1 At. Aethyl, das andere durch 1 At. Methyl vertreten sind $= \left.\begin{matrix}C_2\,h_5\\C\;\,h_3\end{matrix}\right\} C_2\,O_4$. Chancel berührt jedoch mit keinem Worte des Umstandes, dass diese Substanz sich eben so gut als eine unorganische, den Doppelsalzen ähnliche Doppelverbindung von oxalsaurem Methyloxyd mit oxalsaurem Aethyloxyd $= C_2\,H_3\,O\,.\,C_2\,O_3 + C_4\,H_5\,O\,.\,C_2\,O_3$ betrachten lässt.

Was endlich die Ausdehnung jener Wassertheorie auf die Essigsäure betrifft, so möchte wohl schwerlich eine Thatsache aufzufinden sein, welche durch diese Auffassung eine bessere Erklärung findet, als durch die bisherige Annahme. In derselben Weise wie ich schon früher einmal mich gegen das Verfahren von Gerhardt und Laurent ausgesprochen habe, welche die Chemie wie ein Rechenexempel behandelten — ein Vorwurf, dessen Gültigkeit Gerhardt in dem Vorwort seines neuesten Werkes über organische Chemie bedingt zugesteht —, so kann ich auch hier meine Ueberzeugung nicht verhehlen, dass, wie Gerhardt (l. c.) sie nennt, die philosophische Behandlungsweise der Chemie, welche er auf sie angewandt hat, eben so unwissenschaftlich ist. Denn es gehört wenig Erfahrung dazu, um zu begreifen, dass die Natur sich nicht darauf beschränkt, nur Variationen auf die vier Thema: Wasser, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Ammoniak, zu machen. Ich nenne jene Philosophie besonders aber aus dem Grunde unwissenschaftlich, weil sie sich nur in einem kleinen Kreise von Thatsachen bewegt und Alles, was ausserhalb desselben liegt, kurz abfertigt oder ignorirt. Williamson und Gerhardt haben es unterlassen, genauer nachzuforschen, ob und wie jene Theorie in ihren Consequenzen sich bewährt. Ich will mich statt ihrer dieser Aufgabe unterziehen und einige Punkte hervorheben, welche geeignet sein dürften, jene Theorie in einem weniger glänzenden Lichte erscheinen zu lassen.

Wenn man mit Williamson annimmt, dass der Aether 10 Wasserstoffatome enthält, wie die Formel $\left.\begin{matrix}C_2\,h_5\\C_2\,h_5\end{matrix}\right\}$ O ausspricht, so darf man er-

warten, dass in Folge der Einwirkung von Chlor 1, 2, 3 und 4 At. Wasserstoff der Reihe nach durch Chlor substituirt werden. Der Bildung von dem sogenannten zweifach gechlorten Aether, den Williamson und Gerhardt wahrscheinlich nach der Formel, $\left.\begin{matrix}C_2\,h_3\,cl_2\\C_2\,h_3\,cl_2\end{matrix}\right\}O$, zusammengesetzt betrachten, müssten daher die Körper $\left.\begin{matrix}C_2\,h_4\,cl\\C_2\,h_5\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}C_2\,h_4\,cl\\C_2\,h_4\,cl\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}C_2h_3cl_2\\C_2h_4cl\end{matrix}\right\}O$ voraufgehen. Von diesen hat jedoch bis jetzt nur die mittlere Verbindung, der sogenannte Halbchloräther, dargestellt werden können. Gerhardt und Williamson hätten durch die Nachweisung der beiden anderen intermediären. Glieder einen herrlichen Beweis für die Richtigkeit ihrer Annahme liefern können, was ihnen jedoch schwerlich gelingen wird. Von grossem Interesse würde darum auch eine Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf die wasserfreie Essigsäure sein. Wenn diese ergeben sollte, dass darin 6 At. Wasserstoff der Reihe nach durch Chlor vertreten werden, so würde man damit wenigstens ein Argument für die Ansicht gewinnen, dass das Atomgewicht derselben doppelt so hoch angenommen werden muss, als in der Formel $C_4H_3O_3$ ausgedrückt liegt. Uebrigens würde damit noch keineswegs die Richtigkeit der Ansicht von Gerhardt und Williamson über die Constitution der beiden Essigsäuren erwiesen sein.

Williamson und Gerhardt lassen bei Aufstellung ihres Systems das elektrochemische Verhalten der in Frage stehenden Verbindungen ganz unberücksichtigt. Wenn das essigsaure Kali die Constitution des Wassers besässe, so sollte man vermuthen, dass ersteres $\left.\begin{matrix}C_2\,h_3\,O\\k\end{matrix}\right\}O$, analog dem Wasser, $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O$, im Kreise des galvanischen Stromes an demselben Pole, wo aus dem Wasser 2 Volumen Wasserstoff frei werden, den Körper: $\left.\begin{matrix}C_2\,h_3\,O\\k\end{matrix}\right\}$, oder, da diese Atomgruppe sich voraussichtlich mit den Elementen des Wassers weiter zerlegt, Kalihydrat und $\left.\begin{matrix}C_2\,h_3\,O\\h\end{matrix}\right\}$, d. i. Aldehyd, absondert. Wenigstens müsste irgend ein kohlehaltiges Zersetzungsproduct der Essigsäure am — Pol frei werden. Ich habe schon früher nachgewiesen, dass bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Auflösung des essigsauren Kalis am — Pol nur Wasserstoff auftritt, und dass die Essigsäure sich zum + Pol begiebt, wo sie in Methyl und Kohlensäure verwandelt wird.

In gleichem Sinne zwingt die Hypothese, dass der Alkohol $\left.\begin{matrix}C_2\,h_5\\h\end{matrix}\right\}O$ und das Aethyloxyd-Kali, $\left.\begin{matrix}C_2\,h_5\\k\end{matrix}\right\}O$ die Constitution des Wassers haben, zu der Voraussetzung, dass ersterer an dem Wasserstoffpol entweder ein

Gemenge von Aethylgas und Wasserstoff, oder Aethylwasserstoffgas entbinde. Auch diese Voraussetzung ist durch Versuche von Guthrie widerlegt. Absoluter Alkohol, welcher den galvanischen Strom fast gar nicht leitet, wird leicht elektrolysirt, nachdem man wenige Kugeln reines in absolutem Alkohol abgespültes Kalium darin aufgelöst hat. Guthrie hat nun gefunden, dass diese absolut wasserfreie Auflösung von Aethyloxyd-Kali in Alkohol am — Pol nur Wasserstoffgas entbindet, während der Sauerstoff am anderen Pol sich mit den Elementen des Alkohols zu Aldehyd vereinigt.

Durch diesen Fundamentalversuch halte ich die Williamson'sche Hypothese für vollständig widerlegt. Zugleich erhellt daraus, wie leicht man zu irrigen Schlüssen gelangt, wenn man bei der Frage nach der Constitution chemischer Verbindungen das elektrochemische Verhalten derselben ausser Acht lässt.

Noch ein anderer sehr erheblicher Widerspruch erwächst obiger Theorie aus der Zusammensetzung derjenigen Salze, welche ein Metallsesquioxyd als Basis enthalten. Wie ist die Zusammensetzung des essigsauren und benzoësauren Eisenoxyds mit der Vorstellung in Einklang zu bringen, dass die Salze z. B. der Benzoësäure nach der allgemeinen Formel: $\left.\begin{matrix}C_7\,h_5\,O\\ m\end{matrix}\right\}O$ (m = 1 At. Metall) constituirt sind? Gerhardt hat diese Schwierigkeit nicht übersehen, und um die Theorie zu retten, zu der Hypothese Zuflucht genommen, dass viele Metalle, wie Eisen, Aluminium, Chrom, verschiedene Aequivalente besitzen. Das Eisenchlorür, fe cl (Fe = 2 fe), besitzt nach ihm keine andere Zusammensetzung als das Eisenchlorid. Der einzige Unterschied liegt darin, dass letzteres ein anderes Eisen, also ein anderes Metall enthält, feβ, dessen Aequivalent $^2/_3$ so gross ist wie das im Chlorür enthaltene Metall. Die Gleichheit in der Zusammensetzung des benzoësauren Eisenoxyduls und Oxyds ist auf diese Weise wieder hergestellt:

$$\text{benzoësaures Eisenoxydul: } \left.\begin{matrix}C_7\,h_5\,O\\ fe\end{matrix}\right\}O,$$

$$\text{benzoësaures Eisenoxyd: } \left.\begin{matrix}C_7\,h_5\,O\\ fe\beta\end{matrix}\right\}O.$$

Diese Argumentation wirft ein klares Licht auf den wissenschaftlichen Standpunkt, welchen Gerhardt einnimmt. Ein gründlicher Naturforscher, dem die Wahrheit am Herzen liegt, würde, an einer solchen Klippe angelangt, umgekehrt sein und seine Hypothese über Bord geworfen haben; Gerhardt schreckt nicht davor zurück, seiner Hypothese zu Liebe selbst die Heiligthümer der Wissenschaft, das Gesetz der multipeln Proportionen, anzutasten. Wer anders würde die Behauptung wagen, dass das Eisen, nachdem wir es in Chlorwasserstoffsäure gelöst haben, durch Chlorgas, welches wir in diese Lösung hineinleiten, in ein neues Metall verwandelt, und dass, wenn wir hernach wieder mit Eisen kochen, das ursprüngliche Metall regenerirt wird! Ich halte es für un-

nöthig, dieser leichtfertigen Hypothese weiter zu folgen, nur eine der daraus zu ziehenden Consequenzen will ich hier noch andeuten, welche selbst der im Vorurtheil befangene Naturforscher anerkennen wird, nämlich dass, wenn der Alaun, z. B. der Eisenalaun, wirklich $(k^{1}/_{2}, fe\beta^{3}/_{2}) SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}k\\k\end{matrix}\right\} SO_4 + 3 \left.\begin{matrix}fe\beta\\fe\beta\end{matrix}\right\} SO_4$ ist, kein Grund vorliegt, weshalb nicht $fe\beta$ durch fe oder durch k soll vertreten werden können. Ein Doppelsalz von 1 At. schwefelsaurem Kali mit 3 At. Eisenvitriol oder gar $KO.SO_3 + 3(KO.SO_3)$ würde demnach Alaun sein, mit anderen Worten es würde ein schwefelsaures Kali geben müssen, welches in Octaëdern oder Würfeln krystallisirt, und zwar dasjenige, dessen Molekül vier Atome $KO.SO_3$ enthält.

Terminologie und kurze Charakteristik der organischen Verbindungen.

Je grösser die Anzahl solcher organischer Körper ist, über deren chemische Constitution wir fast gar keine Vorstellungen haben, desto zahlreicher sind in der organischen Chemie noch die Trivialnamen. Dahin gehören die Namen: Zucker, Stärke, Gummi, Salicin, Indigblau, Cellulose, Albumin u. a., Körper, von denen wir kaum die empirische Zusammensetzung kennen, obgleich sie zu den allerverbreitetsten gehören. Nicht selten werden von manchen Körpern diese Trivialnamen auch dann noch beibehalten, nachdem ihre näheren Bestandtheile und deren Verbindungsweise bereits erforscht sind, theils weil sich dieselben einmal eingebürgert haben, theils weil sie häufig kürzer sind als die rationellen Bezeichnungen; so die Namen Holzgeist für Methyloxydhydrat, Fuselöl für Amyloxydhydrat, Anilin für Phenylamin, Benzol oder Benzin für Phenylwasserstoff, Grubengas für Methylwasserstoff, Anthranilsäure für Carbanilidsäure u. s. w.

Im Allgemeinen befolgt man bei Ertheilung von rationellen Namen dasselbe Nomenclaturprincip wie in der unorganischen Chemie. Man ist übereingekommen, diejenigen Atomcomplexe, welche man als die metallähnlichen Radicale organischer Verbindungen erkannt hat, gleichviel, ob sie isolirt worden sind, oder hypothetisch angenommen werden, durch Anhängung der Sylbe yl (von ὕλη, der Stoff) an ein passendes, häufig willkürlich gewähltes Wort zu charakterisiren. Aethyl, Acetyl, Benzoyl, Phenyl, Kakodyl heissen die Radicale des Alkohols, der Essigsäure, Benzoësäure, Phenylsäure und der Kakodylverbindungen.

Einige Unsicherheit ist in neuerer Zeit in jene Nomenclatur der organischen Radicale dadurch gekommen, dass man gewisse Oxyde derselben, von denen man erkannte, dass sie sich wie die einfachen Radicale von einem Elemente unverändert auf ein anderes übertragen lassen, mit demselben Namen belegt hat, welchen die sauerstofffreien Radicale dieser Oxyde führen. So bezeichnet Gerhardt neuerdings mit dem Namen

Acetyl die Verbindung $C_4H_3O_3$ oder vielmehr $(C_2H_3)^\frown C_2O_3$, d. i. Acetylbioxyd, weil dieser Atomcomplex, wenn auch noch nicht im freien Zustande bekannt, doch in verschiedenen Verbindungen, z. B. mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Schwefel u. a. existirt, und sogar im Ammoniak 1 Atom Wasserstoff ersetzen zu können scheint. Der Name Benzoyl war ursprünglich gleichfalls der Verbindung $C_{14}H_5O_2$ oder $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$ gegeben, später aber für das sauerstofffreie Radical $(C_{12}H_5)^\frown C_2$ gebraucht. Es ist durchaus nothwendig, dass dieser Sprachverwirrung abgeholfen werde. Durch passende Application der Endungen yl und oxyl lassen sich die eigentlichen sauerstofffreien und die näheren sauerstoffhaltigen Radicale leicht unterscheiden. Ich nenne demgemäss die sauerstoffhaltigen Radicale der Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Margariasäure u. s. w. Benzoxyl, Acetoxyl, Propioxyl, Buteroxyl, Valeroxyl, Margaroxyl u. s. w. im Gegensatz zu dem Benzoyl, Acetyl, Propionyl, Buteryl, Valeryl und Margaryl.

Benzoyl	$= (C_{12}H_5)^\frown C_2$	Benzoxyl	$= (C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$
Acetyl	$= (C_2\ H_3)^\frown C_2$	Acetoxyl	$= (C_2\ H_3)^\frown C_2O_2$
Propionyl	$= (C_4\ H_5)^\frown C_2$	Propioxyl	$= (C_4\ H_5)^\frown C_2O_2$
Buteryl	$= (C_6\ H_7)^\frown C_2$	Buteroxyl	$= (C_6\ H_7)^\frown C_2O_2$
Valeryl	$= (C_8\ H_9)^\frown C_2$	Valeroxyl	$= (C_8\ H_9)^\frown C_2O_2$
Margaryl	$= (C_{32}H_{33})^\frown C_2$	Margaroxyl	$= (C_{32}H_{33})^\frown C_2O_2$.

Wenn auch künftig die Namen Benzoylsäure und Acetylsäure für die Benzoësäure und Essigsäure beibehalten werden und den längeren Benzoxylsäure und Acetoxylsäure vorzuziehen sind, so wird man doch die sogenannten Oxychloride, Oxysulfide u. s. w. am zweckmässigsten als — oxylchloride — oxylsulfurete oder — oxylsulfide bezeichnen. Das alte Benzoylchlorid, $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$. Cl, würde demnach Benzoxylchlorid, das sauerstoffhaltige Acetylchlorid, $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$. Cl (Product der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron), Acetoxylchlorid zu nennen sein. Mit dem Namen Acetylchlorid würde man den durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür entstehenden Körper, das sogenannte zweifach gechlorte Chloräthyl, $(C_2H_3)^\frown C_2$, Cl_3, belegen, welcher augenscheinlich der Acetylreihe angehört.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass neben den sauerstoffhaltigen Radicalen auch entsprechende schwefel- und chlorhaltige existiren, dass z. B. in dem eben genannten Acetylchlorid das nähere Radical $(C_2H_3)^\frown C_2Cl_2$ mit 1 Atom Chlor verbunden enthalten ist, und dass dasselbe mit 1 Atom Sauerstoff verbunden in dem sogenannten zweifach gechlorten Aethyloxyd, $(C_2H_3)^\frown C_2Cl_2$. O, vorkommt. Man könnte derartige Radicale durch die Endung Chloryle, Sulfüle bezeichnen. Die letztere Verbindung würde dann Acechloryloxyd sein.

Die Namen der neu entdeckten, Metalle enthaltenden Radicale Frankland's, Löwig's und Anderer hat man durch Vereinigung der Namen des Metalles mit dem des Paarlings gebildet, so Stannäthyl, Stibmethyl, Zinkäthyl u. s. w. Für die verschiedenen, höchst merkwürdigen Stannäthyle,

womit Löwig die Wissenschaft vor Kurzem bereichert hat, welche 2 oder 4 At. Zinn mit 2, 3, 4 und sogar 5 At. Aethyl vereinigt enthalten, fehlt noch eine passende Nomenclatur. Diejenige, welche Löwig dafür in Vorschlag gebracht hat, scheint mir durchaus unzweckmässig zu sein, da sie rein zufälligen Beziehungen zu der Zusammensetzung anderer Radicale entlehnt ist. Löwig nennt nämlich das aus 2 At. Zinn und 3 At. Aethyl bestehende Radical, $Sn_2(C_4H_5)_3$ wegen der Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung des Methyls C_2H_3 Methstannäthyl, das Radical $Sn_4(C_4H_5)_5$ aus demselben Grunde Aethstannäthyl, $Sn_4(C_4H_5)_3$ Acetstannäthyl u. s. w.

Die dem Ammoniak analogen organischen Radicale, welche für 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome eben so viel Atome der Aetherradicale enthalten, haben den Namen Amine erhalten. Das Ammoniak, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Aethyl vertreten ist, heisst Aethylamin, dasjenige, welches noch ein zweites Wasserstoffatom durch Aethyl substituirt enthält, Diäthylamin, oder wenn das zweite durch Methyl vertreten wird, Aethylmethylamin. In gleicher Weise sind die Namen Aethylmethylamylamin, Phenylamyläthylamin u. s. w. für die Ammoniakbasen gebildet, welche an der Stelle aller dreier Wasserstoffatome eben so viele Atome verschiedener Aetherradicale besitzen. Je nachdem 1, 2 oder 3 Atome der letzteren für Wasserstoff eingetreten sind, classificirt man die Basen nach Hofmann's Vorschlage als Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen.

Für diejenigen noch hypothetischen Ammoniumradicale, welche die vier Wasserstoffatome gegen vier Atome von Aetherradicalen ausgetauscht haben, hat man den Namen Ammonium beibehalten, in der Weise, dass man demselben die Namen der darin enthaltenen Aetherradicale mit Angabe ihrer Zahl mittelst griechischer Zahlwörter voransetzt. So heisst die Verbindung $(C_4H_5)_4NO.HO$ Teträthylammoniumoxydhydrat, der Körper $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}NO.HO$ Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat. So barbarisch diese Namen klingen mögen, so haben wir bis jetzt dafür doch noch keine besseren. Immerhin sind sie Trivialnamen vorzuziehen.

Nicht zu verwechseln mit den Amidbasen sind die Amide, meist indifferente Körper von dem Ammoniaktypus, dessen eines Wasserstoffatom durch eins der (sauerstoffhaltigen) Radicale zweiter Ordnung substituirt ist, die wir Oxyle genannt haben. Dahin gehören das Benzoxylamid, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (das sogenannte Benzamid oder Benzoylamid), ferner das Acetoxylamid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (sogenanntes Acetamid), u. a. — Imide (Oxylimide) mögen diejenigen Körper ähnlicher Constitution genannt werden, welche 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks durch zwei

gleiche oder verschiedene Oxyle ersetzt enthalten, so das Dibenzoylimid,

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)\,C_2\,O_2\\(C_{12}H_5)\,C_2\,O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Wenn man aus den wenigen Fällen dieser Art von Verbindungen, welche bis jetzt genau gekannt sind, einen allgemeinen Schluss ziehen darf, so scheinen jene Imide die Eigenschaften von Säuren zu haben, und durch Austausch des dritten Wasserstoffatoms gegen ein Metall neutrale Salze zu geben. —

In Bezug auf die organischen Ammoniakbasen, die Amine, verdient noch bemerkt zu werden, dass man dieselben seit langer Zeit durch die Endung in, welche man einem passenden Worte anfügt, signalisirt hat. Dies geschieht besonders in den Fällen, wo sich über die rationelle Zusammensetzung noch keine feste Ansicht gebildet hat, vorzugsweise bei den Pflanzenbasen; daher die Namen Coniin, Morphin, Anilin, Kyanäthin u. s. w. — Uebrigens führen die Endung in auch noch viele andere indifferente organische Körper, selbst solche, welche nicht einmal Stickstoff enthalten, deren Namen aus älterer Zeit überkommen sind, so der Kohlenwasserstoff Naphtalin, ferner Glebulin, Caseïn, Proteïn u. a.

In gleicher Weise, wie es durch die Endungen yl und in geschieht, hat man sich in neuerer Zeit im Allgemeinen durch stillschweigende Uebereinkunft dahin geeinigt, durch mehrere andere Endungen gewisse Classen von Körpern, welche rücksichtlich ihrer Bildungsweise, ihrer rationellen Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften übereinstimmen, gleich zu charakterisiren.

Die Endung ol führen die Namen der Wasserstoffverbindungen organischer Aether-Radicale, welche meistens durch trockne Destillation einbasischer organischer Säuren mit Kalihydrat oder Natronkalk gewonnen werden, wie das Benzol (richtiger Phenylol): $(C_{12}H_5)H$, Methylol (Grubengas): $(C_2H_3)H$, Amylol: $(C_{10}H_{11})H$, Toluol: $(C_{14}H_7)H$, Cinnamol: $(C_{16}H_7)H$, u. s. w.

In ähnlicher Weise bezeichnen die Endung on führende Namen diejenigen Körper, welche man durch trockne Destillation der Kali-, Natron-, Kalk- oder Barytsalze verschiedener organischer Säuren, namentlich der fetten Säuren und deren Analoga erhält, und die, wie es scheint, sämmtlich zusammengesetzte Aetherarten sind, z. B. das Aceton, Butyron, Benzon, Margaron u. s. w. Man fasst sie auch wohl unter dem allgemeinen Gattungsnamen Acetone oder Ketone zusammen. Sie enthalten sämmtlich die Elemente von 1 Atom Kohlensäure weniger, als die hypothetisch wasserfreien Säuren, aus denen sie entstanden sind. Mit der Sylbe on werden jedoch auch noch die Namen mehrerer anderer Körper, die nicht zu jener Classe von Verbindungen gehören, wie Asaron, Amylon, Chinon u. s. w., bezeichnet.

Die Hydrate der niederen Oxydationsstufen, welche die Radicale jener Säuren haben, und die meist durch grosse Verwandtschaft zum freien Sauerstoff sich auszeichnen, pflegt man mit dem Collectivnamen

der Aldehyde zu benennen, oder kürzer die Anfangssylbe des Wortes Aldehyd **al** als charakterisirende Endung der Namen solcher Verbindungen zu gebrauchen, z. B. Butyral, Valeral, Oenanthal. — Auch hier finden häufige Ausnahmen Statt. Die Aethal, Methylal, Acetal genannten Verbindungen gehören verschiedenen anderen Körperclassen an.

Die Endung **en** hat man den Namen gewisser indifferenter Kohlenwasserstoffe gegeben, über deren rationelle Zusammensetzung noch wenig bekannt ist, ausserdem besonders den homologen des ölbildenden Gasen; Propylen $= C_6H_6$, Butyren $= C_8H_8$, Amylen $= C_{10}H_{10}$ u. s. w. Camphene und Therebene sind Collectivnamen der flüchtigen Oele von der Zusammensetzung C_5H_4, $C_{10}H_8$, $C_{20}H_{16}$ u. s. w.

Ueber die Bildung der Namen, durch welche man die in der organischen Chemie so zahlreichen Chlor-, Brom- u. s. w. haltigen Substitutionsproducte von den primären Verbindungen unterscheidet, hat man sich dahin geeinigt, dem Namen des primären Körpers die Namen der für den Wasserstoff eingetretenen Elemente, in passender Verbindung mit den die Zahl ihrer Atome ausdrückenden Sylben Di, Tri, Tetra, Pente u. s. w. voranzustellen, in ähnlicher Art, wie bereits oben bei den organischen Ammoniaken angegeben ist. Auf diese Weise sind die Worte Chloracetylsäure (eigentlich Monochloracetylsäure) für die Verbindung: $HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2O_3$, Trichloracetylsäure für $HO\,.\,(C_2Cl_3)^\frown C_2O_3$, Chlorobromnaphtylchlorür für $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\\Br\end{matrix}\right\}Cl$, Dichlorobromnaphtylchlorür für $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}Cl$ u. s. w. gebildet. Die Namen Chloräthyl, Brommethyl etc., womit man häufig nach Analogie von Chlorkalium, Bromnatrium statt Kaliumchlorür, Natriumbromür, die salzartigen Verbindungen des Aethyls, Methyls u. a. mit Chlor, Brom u. s. w., nämlich das Aethylchlorür, Methylbromür belegt, sind eigentlich aus der chemischen Nomenclatur zu verbannen, da sie leicht zu dem Missverständniss Veranlassung geben, es seien das Chloräthyl oder Bromäthyl Substitutionsproducte der betreffenden Radicale.

Ausser den oben bereits besprochenen Gattungsnamen (Aldehyde, Acetone, Amine, Amide) begegnen wir in der organischen Chemie noch mehreren anderen, welche hier eine kurze Erörterung finden mögen.

Nitrile hat man eine Körperclasse genannt, welche man früher als die Stickstoffverbindungen von den sauerstofffreien Radicalen derjenigen Säuren betrachtete, die im wasserfreien Zustande drei Atome Sauerstoff enthalten. Sie bilden sich meist aus den Ammoniaksalzen dieser Säuren oder auch aus den Amiden derselben entweder durch blosses Erhitzen für sich oder durch Destillation mit Phosphorsäure, unter Ausgabe von Wasser, indem die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks

mit den drei Sauerstoffatomen der Säure sich vereinigen. Später hat man sich überzeugt, dass die Nitrile genannten Körper identisch sind mit den Cyanüren derjenigen Aetherradicale, welche als Paarlinge in jenen Säureradicalen angenommen werden, und zum Theil auch wirklich daraus abgeschieden sind. Sie sind meist liquide, flüchtige Verbindungen von starkem aromatischen Geruch, und hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens dadurch merkwürdig, dass sie den Austausch des Cyans gegen die äquivalente Menge eines anderen Elementes durch doppelte Zersetzung nicht gestatten, so dass es nicht gelingt, aus den Cyanüren der Aetherradicale die Oxyde und Alkohole zu gewinnen.

Verschieden von den organischen Amiden sind die Amidsäuren, Doppelverbindungen der Oxyl-Amide mit den entsprechenden Säuren der nämlichen Radicale. Sie entstehen ähnlich wie die Nitrile, nämlich beim Erhitzen der sauren Ammoniumoxydsalze vieler organischer Säuren unter Verlust von 2 At. Wasser. Dadurch, dass sich hierbei das eine der beiden Säureatome in ein indifferentes Amid verwandelt, welches mit dem zweiten unveränderten Säureatom vereinigt bleibt, vermag die gebildete Amidsäure nur 1 At. Basis zu sättigen. Die Amidsäuren sind wie die meisten ihrer Salze im Wasser löslich, und zeigen überhaupt in ihren Lösungen gegen die meisten Reactionsmittel ein ganz anderes Verhalten, als die Säuren, aus denen sie entstanden sind, ähnlich wie die Aethyloxydschwefelsäure der Schwefelsäure gegenüber. Durch Erhitzen mit Kalilauge verwandeln sich die Amidsäuren unter Ammoniakentwicklung wieder in die ursprünglichen Säuren. Bis jetzt hat man nur aus solchen Säuren Amidsäuren darstellen können, welche besondere Neigung haben, saure Salze zu bilden, und die daher von manchen Chemikern für zweibasische Säuren gehalten werden, die dann ihr Atomgewicht doppelt so gross annehmen. Die sogenannten fetten Säuren und deren Analoga, wie die Benzoësäure, Toluylsäure u. s. w., liefern keine Amidsäuren.

Alkaloide sind die stickstoffhaltigen organischen Salzbasen genannt, da sie sich wie die Alkalien, namentlich dem Ammoniak ähnlich verhalten, aber schwächere basische Eigenschaften haben, als jene.

Alkohole nennt man diejenigen flüchtigen Verbindungen, welche wir als Hydrate der Oxyde der sogenannten Aetherradicale betrachten (d. h. derjenigen Radicale, die sich als Homologe oder Analoga des Wasserstoffs darstellen) und dadurch, dass sie in ihren generellen Charakteren eine mehrfache Uebereinstimmung zeigen, eine bestimmte Körperclasse ausmachen. Sie kommen hauptsächlich darin überein, dass sie sich mit Schwefelsäure zu eigenthümlichen, der Aethyloxyd-Schwefelsäure, $C_4H_5O . SO_3 + HO . SO_3$, entsprechenden Säuren vereinigen, welche durch Austausch des einen Wasseratoms durch andere Basen neutrale, meist in Wasser lösliche Salze liefern, in denen die Schwefelsäure nicht durch Baryt- und Bleilösungen angezeigt wird, ferner, dass sie unter dem oxydirenden Einfluss des Sauerstoffs oder durch Erhitzen mit Kalikalk

in Säuren verwandelt werden, deren Zusammensetzung zu der der betreffenden Alkohole in einer ganz bestimmten einfachen Beziehung steht, dergestalt, dass die jedem Alkohol zugehörige Säure 2 Atome Wasserstoff weniger und 2 Atome Sauerstoff mehr enthält, als jener. Die bei der Oxydation der Alkohole häufig zuerst auftretenden intermediären Producte, welche sich von jenen nur durch den Mindergehalt von 1 At. Wasserstoff unterscheiden, bilden die Körperclasse, welche wir Aldehyde zu nennen pflegen, obschon letztere auch aus manchen anderen Stoffen erhalten werden können. Zu den Alkoholen gehören die unter dem empirischen Namen bekannten Körper, der Holzgeist (Methyloxydhydrat), der Alkohol in engerer Bedeutung des Wortes (Aethyloxydhydrat), Fuselöl (Amyloxydhydrat), Aethal (Cetyloxydhydrat), Styron (Alkohol der Zimmtsäure) u. a. m.

Aether oder Aetherarten heissen im weiteren Sinne des Wortes die den unorganischen Salzen analog zusammengesetzten salzartigen Verbindungen derselben organischen Radicale, welche die Alkohole bilden; im engeren Sinne bezeichnet man damit vornehmlich bloss die Oxyde derselben, nach Analogie des Aethyloxyds, welches früher als einzig bekannte derartige Verbindung den Namen Aether ausschliesslich führte. Auch jetzt noch, nachdem wir mehrere solcher Oxyde kennen, z. B. das Methyloxyd, $(C_2H_3)O$ (den Methyläther), das Amyloxyd, $(C_{10}H_{11})O$ (den Amyläther), etc., verstehen wir unter Aether ohne weiteren Zusatz das Aethyloxyd allein. — Die Aether in allgemeinerer Bedeutung des Wortes zerfallen dem Sprachgebrauch gemäss in zwei Classen, in die sogenannten einfachen und die zusammengesetzten Aetherarten. Zu den ersteren zählt man ausser den Oxyden die Schwefel-, Selen-, Tellur- und die Haloidverbindungen jener Aether- oder Alkoholradicale, z. B. Methylsulfuret, Aethylcyanür, Amylchlorür; zu den zusammengesetzten die salzartigen Verbindungen ihrer Oxyde mit Sauerstoffsäuren (salpetrigsaures Aethyloxyd, essigsaures Aethyloxyd, oxalsaures Amyloxyd etc.). Die Namen der Aethyloxydsalze pflegt man auch wohl in der Weise abzukürzen, dass man aus dem Namen der Säure und dem Wort Aether als Endung ein Wort bildet, wie Essigäther, Oxaläther, Salpeteräther. Für die entsprechenden Verbindungen der anderen Aetherradicale bedient man sich häufig der Kürze wegen derselben Bezeichnungen mit Voransetzung des Namens des betreffenden Radicals; so nennt man wohl das oxalsaure Amyloxyd: Amyloxaläther, das essigsaure Methyloxyd: Methylessigäther etc.

Im Allgemeinen sind die Aetherarten flüchtige, meist flüssige Verbindungen, im Wasser unlöslich oder wenig auflöslich, mit Alkohol leicht mischbar. Einige derselben, wie Methyloxyd, Methylchlorür, sind gasförmig, einige andere bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie besitzen fast alle einen ausgezeichneten, meist angenehmen, erfrischenden, den sogenannten ätherartigen Geruch. Die Schwefel-, Selen-, Tellur-, Cyan- und Schwefelcyanverbindungen machen jedoch davon eine Aus-

nahme, da sie meist einen penetranten, Ekel erregenden Geruch verbreiten.

Die Aetherarten, obgleich den unorganischen Salzen analog zusammengesetzt, unterscheiden sich doch von diesen in sehr auffallendem Grade dadurch, dass sie viel schwieriger als jene durch starke Basen in ihre näheren Bestandtheile zerlegt werden, was zum Theil von ihrer Unlöslichkeit im Wasser herrühren mag. Die meisten der zusammengesetzten Aetherarten erfordern lange anhaltendes Kochen mit Kalilauge, um ihre Säure an das Kali zu übertragen. Das basische Oxyd scheidet sich hierbei, nach Analogie der unorganischen Oxyde, stets als Oxydhydrat, d. h. als ein Alkohol ab. Am schwierigsten durch die Alkalien zersetzbar sind im Allgemeinen die Haloidverbindungen der Aetherradicale, namentlich die Chlorverbindungen. Eine besondere Ausnahme machen noch die Cyanüre der Aetherradicale, welche durch Zersetzung von den Alkalien nicht Cyankalium und Alkohole geben, sondern eine ähnliche Metamorphose erleiden, wie die Cyanwasserstoffsäure, indem sie nämlich in Ammoniak zerfallen und eine der Ameisensäure analoge Säure, welche an der Stelle des Wasserstoffatoms der Ameisensäure jedesmal das Aetherradical enthalten, womit vorher das Cyan vereinigt war.

Fette und fette Oele nennt man in den Organen der Pflanzen und Thiere vorkommende, mit Wasser nicht mischbare, feste oder flüssige Körper von fettiger Beschaffenheit, welche als salzartige Verbindungen von den sogenannten fetten Säuren (im weiteren Sinne des Wortes) und einem organischen basischen Oxyd, gewöhnlich Lipyloxyd, erkannt sind. Fast alle Fette und fette Oele enthalten gemengte Verbindungen verschiedener Säuren, meist immer mit ein und demselben basischen Oxyd. Sie sind sämmtlich nicht, wenigstens nicht ohne Zersetzung, destillirbar.

Unter der grossen Zahl der organischen Säuren unterscheidet man eine gewisse Classe, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ähnlicher Säuren mit dem Namen „fette Säuren". Einige derselben bilden Bestandtheile der thierischen und Pflanzen-Fette, woher der Name fette Säuren entstanden ist. Jedoch nicht alle die Fette bildenden Säuren werden zu jenen gerechnet. Die Oelsäure z. B., obgleich in ihren äusseren Eigenschaften und in manchen anderen Beziehungen den übrigen fetten Säuren nahe verwandt, gehört einer anderen Säurenreihe an. Fette Säuren in der gegenwärtigen Bedeutung des Wortes heissen die Homologe der Formylsäure, $HO . H^\frown C_2 O_3$, die Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure u. s. w., wovon die Melissinsäure bis jetzt das Endglied bildet. Es ist beachtenswerth, dass die ersten Glieder dieser Reihe, die Formylsäure und Essigsäure, keineswegs den Charakter eines Fettes oder fetten Oeles besitzen, vielmehr mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar sind, dass aber von der Propylsäure an die sogenannten fettigen Eigenschaften, Schwer- oder Unlöslichkeit im Wasser, fettiges Gefühl beim Anfassen, in demselben Maasse zunehmen, je mehr Atome des homologisirenden Elementes $C_2 H_2$ hinzutreten. Wir werden sie später ausführlicher behandeln.

Seifen pflegt man die neutralen Salze zu nennen, welche die in den wirklichen Fetten enthaltenen fetten Säuren, auch die Oelsäure u. a., mit Metalloxyden, namentlich mit den Alkalien und alkalischen Erden bilden. Viele derselben und gerade diejenigen, welche als Seife benutzt werden, zeigen die Eigenthümlichkeit, mit Wasser in ein schwerlösliches saures Salz und freies Alkali zu zerfallen, worauf ihre Wirksamkeit beruht.

Von den bereits erwähnten fetten Oelen unterscheiden sich die sogenannten flüchtigen Oele, wie der Name besagt, dadurch, dass sie unverändert destillirbar sind, und in Folge ihrer Flüchtigkeit auf Papier einen allmälig wieder verschwindenden Fettfleck hervorbringen. Auch sie sind, wie die fetten Oele, mit Wasser nicht oder nur wenig mischbar. Sie besitzen meist einen starken ätherartigen Geruch, weshalb man sie auch wohl ätherische Oele zu nennen pflegt. Da diese Eigenschaften einer Menge heterogener Stoffe eigenthümlich sind, so erklärt sich daraus, dass Körper von der allerverschiedensten Zusammensetzung zu den flüchtigen Oelen gezählt werden. Es gehört dazu nicht allein die grosse Zahl der künstlich darstellbaren sogenannten Aetherarten, sondern auch Kohlenwasserstoffe, wie Steinöl, Citronenöl, Terpentinöl u. a., und eine Menge anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen von ebenfalls noch völlig unbekannter chemischer Constitution.

Nicht minder reichhaltig an Verbindungen der mannigfachsten Art ist die Classe der Harze, meist feste, beim Erwärmen erweichende, sauerstoffhaltige, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Körper von sogenannter harziger Beschaffenheit, und zugleich charakterisirt durch ihre Unfähigkeit, beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand zu krystallisiren, oder krystallinische Textur anzunehmen. Gleichwohl lassen sich viele derselben aus ihren alkoholischen Lösungen krystallisirt erhalten. Sie kommen besonders im Pflanzenreich vor, und treten daselbst gewöhnlich als Oxydationsproducte ätherischer Oele auf. Die meisten dieser Harze sind, wie die ätherischen Oele selbst, Gemenge verschiedener harzartiger Stoffe. Einige sind völlig indifferente Körper, andere besitzen mehr oder minder die Eigenschaften von Säuren.

Dickflüssige Auflösungen der Harze in ätherischen Oelen, in welcher Form manche derselben aus verschiedenen Pflanzen hervorquellen, hat man Balsame genannt. Sie besitzen einen starken sogenannten balsamischen Geruch, einen aromatischen Geschmack und werden an der Luft unter allmäliger Verdunstung ihres ätherischen Oeles mit der Zeit zähe und endlich fest.

Durchaus unwissenschaftlich ist die Bezeichnung „Extractivstoffe". Dieselbe wurde früher für einen hypothetischen Stoff gebraucht, den man in der zähen, dunkeln Masse annahm, in welche die Extracte von Pflanzen oder Pflanzentheilen beim Einkochen übergehen. Es hat sich später ergeben, dass viele organische Verbindungen durch Einkochen ihrer wässerigen Lösungen, zum Theil auch in Folge der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sich verändern, braun und zähe werden, so

z. B. der Zucker, und dass das, was man Extractivstoff genannt hat, stets aus einem Gemenge verschiedenartiger auf diese Weise metamorphosirter Verbindungen besteht. Jener Name ist daher aus der Wissenschaft zu verbannen, da er nichts Anderes bedeutet, als ein gefärbtes Gemenge unbekannter, in Wasser gelöst gewesener Stoffe.

Unter dem Namen Proteïnkörper hat man früher verschiedene, in dem pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommende und für denselben höchst wichtige Verbindungen von sehr complicirter, aber in mehrfacher Beziehung sehr ähnlicher Zusammensetzung zusammengefasst, das Albumin, Fibrin, Caseïn u. a., indem man von der vorgefassten Meinung ausging, dass ihnen allen ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehendes Radical gemeinsam sei, aus dessen Vereinigung mit Schwefel und Phosphor in verschiedenen Verhältnissen jene Verbindungen hervorgehen. Da man gegenwärtig weiss, dass so einfache Beziehungen nicht obwalten, und dass das Proteïn ein bloss hypothetischer Stoff ist, so hat mit jener Annahme auch der Name Proteïnkörper seinen Werth und seine Bedeutung verloren. Wir fassen sie besser unter dem Namen Blutbilder zusammen, aus Gründen, die später entwickelt werden sollen.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch chemische Processe.

Einen wichtigen Theil des chemischen Studiums der organischen Stoffe macht die Untersuchung der mannigfachen Zersetzungsproducte aus, welche durch die Einwirkung verschiedener Agentien daraus hervorgehen. Nicht um die Wissenschaft mit einer Anzahl neuer Verbindungen zu bereichern — denn sie ist gegenwärtig mit dem Material schon überhäuft —, werden jene Untersuchungen vorgenommen, auch sind es gewöhnlich nicht die zu gewinnenden neuen Producte, deretwegen wir das Verhalten eines Körpers gegen oxydirende Substanzen, Chlor, Säuren, Alkalien oder Wärme studiren; der eigentliche Zweck, den ein Chemiker dabei wenigstens immer als den wichtigsten im Auge behalten muss, ist vielmehr der, eine möglichst grosse Summe von Erscheinungen zu gewinnen, aus denen sich zuletzt ein Schluss auf die rationelle Zusammensetzung des untersuchten Körpers ziehen lässt, oder die uns wenigstens als Prüfstein dienen, den Werth oder Unwerth einer darauf bezüglichen Hypothese zu beurtheilen. Wir unterwerfen z. B. die Essigsäure der Einwirkung des Chlors, den essigsauren Kalk und das essigsaure Kali mit überschüssigem Kalihydrat der trocknen Destillation nicht um Chloressigsäure, noch um Aceton und kohlensauren Kalk, noch endlich um Grubengas und kohlensaures Kali darzustellen, sondern um zunächst zu sehen, in welcher Weise sich hierbei die Bestandtheile der Essigsäure umsetzen und neu gruppiren, und um sodann daraus weiter auf die näheren Bestandtheile derselben zu schliessen. Selten genügen hierzu ein-

zelne Beobachtungen. Zahlreiche Metamorphosen der Essigsäure waren bekannt, ohne dass man dadurch weiter gelangte, als bis zur Annahme des Acetylradicals ($C_4 H_3$). Auch jetzt noch würden wir über die Stufe früherer Erkenntniss nicht hinausgeschritten sein, wäre nicht das Verhalten der Essigsäure auch noch nach anderen Richtungen hin erforscht. Die Entdeckung der Chloressigsäure oder vielmehr das Studium der Metamorphosen, welche einerseits die Essigsäure durch Chlorgas, andererseits die Chloressigsäure durch Wasserstoff im *status nascens* erleidet; sowie ferner das Verhalten des essigsauren Ammoniaks gegen Wasserbildende und entziehende Mittel, nämlich die Beobachtung, dass dieses Salz sich in Methylcyanür verwandelt, und endlich die Feststellung der Thatsache, dass Methylcyanür mit den Elementen des Wassers eben so leicht wieder in Essigsäure und Ammoniak übergeht, führten zu der Vermuthung, dass das Acetyl ein Atomcomplex sei, worin nicht alle vier Kohlenstoffatome gleiche Functionen besitzen, dass vielmehr Methyl darin präexistire. Die Zerlegung des essigsauren Kalis durch den galvanischen Strom in Kohlensäure und Methyl hat endlich den definitiven Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese geliefert.

Es ist eine bei den Laien ziemlich allgemein verbreitete Vorstellung, die Chemie sei eine blosse Experimentirkunst; auch unter den Chemikern giebt es manche, welche wissenschaftliche Untersuchungen zu machen glauben, wenn sie die erste beste Substanz aufs Gerathewohl durch verschiedene chemische Agentien zersetzen, und die Zersetzungsproducte analysiren. Auf diese Weise ist und wird noch immer manches Goldkorn zu Tage gefördert; aber die Methode bleibt darum doch, wie jedes Probiren, empirisch und unwissenschaftlich. Einer wissenschaftlichen chemischen Untersuchung müssen stets leitende Gedanken zu Grunde liegen, jedem Versuch muss eine bestimmte Frage voraufgehen, worauf derselbe die Antwort liefern soll. — Die Erfahrung hat gelehrt, welche Veränderungen und Effecte die verschiedenen chemischen Agentien gewöhnlich hervorbringen. Man muss mit diesen Erfahrungen vertraut sein, um bei der Anstellung von Versuchen die richtige Wahl der Agentien zu treffen, durch welche man einen bestimmten Erfolg erzielen will. Eine kurze übersichtliche Zusammenstellung dieser Erfahrungen möge daher hier Platz finden.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Sauerstoff.

Alle organischen Körper, wenn wir sie in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft auf eine bestimmte Temperatur bringen, vereinigen sich mit jenem Gas, sie verbrennen, und zwar in der Weise, dass sich ihre entfernteren Bestandtheile damit in die einfachsten unorganischen Verbindungen verwandeln. Wir nennen in diesem Falle die Oxydation rasche Verbrennung, im Gegensatz zu der langsamen Ver-

brennung, in Folge deren meist eine sauerstoffreichere organische Verbindung entsteht, oder nur ein Theil der entfernteren Bestandtheile in Form von Kohlensäure, Wasser etc. entzogen wird. Bei der raschen Verbrennung findet demnach eine totale Zerstörung des organischen Körpers Statt; der Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor oxydiren sich zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd, Wasser, schwefliger Säure, Phosphorsäure, die Metalle, wofern sie nicht zu den edlen gehören, zu Metalloxyden und der Stickstoff entweicht als Gas. Wenn nach eingetretener rascher Verbrennung der Sauerstoff in ungenügender Menge zugeführt wird, so tritt häufig eine unvollständige Verbrennung ein, indem dann Kohle sich ausscheidet oder andere flüchtige organische Verbindungen von einfacher Zusammensetzung unverbrannt entweichen. Zur raschen Verbrennung bedarf es übrigens nicht nothwendig des freien Sauerstoffs; man kann sie auch durch verschiedene unorganische Oxyde bewirken, solche, welche die Eigenschaft besitzen, in höherer Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffs oder den ganzen Gehalt desselben an oxydirbare damit in Berührung befindliche Körper abzugeben. Verschiedene Metalloxyde, wie Kupferoxyd, Nickeloxyd u. a., auch Salze, z. B. chromsaures Bleioxyd, eignen sich hierzu ganz besonders, und werden deshalb auch bei der Elementaranalyse als Verbrennungsmittel angewandt. Zucker, Stärke u. a. mit fein gepulvertem Kupferoxyd innig gemengt und erhitzt, verwandeln sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Kupferoxyd vollständig in Kohlensäure und Wasser, während metallisches Kupfer zurückbleibt.

Hinsichtlich der Verbrennlichkeit der organischen Körper im gasförmigen Sauerstoff ist noch zu bemerken, dass die Temperaturen, bei denen die Oxydationen beginnen, für die verschiedenen Körper sehr verschieden sind. Einige derselben erfordern Rothglühhitze, anderen genügt schon die gewöhnliche Lufttemperatur, um mit Sauerstoff in Berührung eine rasche Verbrennung zu erleiden. Aehnlich dem Phosphorwasserstoff verbrennt z. B. Kakodyl, selbst bei Winterkälte, mit Flamme, sobald es mit einer hinreichenden Menge von Sauerstoff in Contact kommt.

Viel wichtiger für das Studium der organischen Verbindungen, zugleich aber auch viel complicirter ist der sogenannte langsame Verbrennungsprocess. Der einfachste Fall desselben ist der, wo der sich oxydirende Körper geradezu Sauerstoff aufnimmt, ohne an und für sich eine weitere Veränderung zu erleiden. Das an der Luft so leicht entzündliche und dann rasch verbrennende Kakodyl lässt sich durch spärliche Zufuhr von Sauerstoff und durch gleichzeitige künstliche Abkühlung, leicht zu Kakodyloxyd und hernach weiter zu Kakodylsäure oxydiren, Oxyde, in denen der ursprüngliche, das Kakodyl bildende Atomcomplex noch unverändert enthalten ist.

Andere organische Körper, welche nicht so starke Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, dass sie sich bei gewöhnlicher Temperatur der Luft entzünden, besitzen dieselbe gleichwohl noch in hinreichendem

Grade, um sich langsam damit zu verbinden. Dahin gehört namentlich die Classe der Aldehyde, das Bittermandelöl, das eigentliche Aldehyd, Acroleïn u. a., welche sämmtlich durch jene langsame Oxydation unter Aufnahme von je 2 At. Sauerstoff in die Hydrate der höher oxydirten zugehörigen Säuren übergehen.

Auch viele flüchtigen Oele nehmen langsam Sauerstoff aus der Luft auf und verharzen sich, so das Terpentinöl. — Bei manchen Körpern bedarf es ausser dem Sauerstoff noch der Mitwirkung einer dritten, sogenannten Contactsubstanz, um eine langsame Verbrennung einzuleiten und zu unterhalten. Mehrere Alkohole, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen sich indifferent gegen Sauerstoff verhalten, vereinigen sich damit sogleich zu Aldehyden und den zugehörenden Säuren, wenn man ihren Dampf mit einer grossen Oberfläche von blankem Platin in Contact bringt, wahrscheinlich in Folge der Eigenschaft dieses Metalls, Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu condensiren. Das Platin gelangt hierbei nicht selten zum Glühen. Zuweilen genügt mässig erhöhte Temperatur, um eine directe Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft von solchen Körpern zu veranlassen, die bei gewöhnlicher Temperatur keine Verwandtschaft zu demselben äussern. Kochendes Amyloxydhydrat, durch welches ein Strom von atmosphärischer Luft geht, verwandelt sich in Valeriansäure.

Die beiden letzten Fälle sind Beispiele complicirterer Oxydationsprocesse, indem der die Alkohole oxydirende Sauerstoff denselben zu gleicher Zeit Wasserstoff entzieht, mit welchem er Wasser bildet. Wenigstens gilt dies von der Umwandlung der Alkohole in ihre zugehörigen Säuren:

$$\underbrace{HO . C_{10}H_{11}O}_{\text{Amyloxydhydrat.}} + 4O = \underbrace{HO . (C_8H_9)^\frown C_2, O_3}_{\text{Valeriansäure.}} + 2HO.$$

Ein ähnliches Beispiel liefert das Indigweiss, welches, wenn es durch Sauerstoff in Indigblau verwandelt wird, nur 1 At. Wasserstoff an denselben abgiebt, ohne selbst weiter Sauerstoff aufzunehmen:

$$\underbrace{C_{16}H_6NO_2}_{\text{Indigweiss.}} + O = \underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + HO.$$

Aehnlich wie der freie Sauerstoff, wirken viele sauerstoffreiche unorganische Körper, Quecksilberoxyd, wie überhaupt die Oxyde der edlen Metalle, Chromsäure, Mangan- und Bleisuperoxyd u. a., abgesehen von der Salpetersäure, deren Wirkungsweise weiter unten ausführlicher in Erwägung gezogen werden soll. Quecksilberoxyd mit Kakodyloxyd unter Wasser in Berührung gebracht, giebt seinen Sauerstoff an letzteres ab, unter Bildung von Kakodylsäure. Dasselbe Metalloxyd, mit Ameisensäure gelinde erwärmt, verwandelt dieselbe geradeauf in Kohlensäure und Wasser, während regulinisches Quecksilber hinterbleibt.

Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat giebt an eine heisse Lösung von

Traubenzucker ebenfalls leicht die Hälfte seines Sauerstoffs ab, wobei Kupferoxydul entsteht und der Zucker theilweise zu Kohlensäure oxydirt wird. — Verschiedene Schwefelverbindungen, mit Silberoxyd zusammengebracht, tauschen ihren Schwefel gegen den Sauerstoff des letzteren aus, z. B. das Schwefelallyl:

$$\underbrace{C_6H_5S}_{\text{Schwefelallyl.}} + AgO = \underbrace{C_6H_5O}_{\text{Allyloxyd.}} + AgS.$$

Ein in den meisten Fällen kräftigeres Oxydationsmittel als die genannten Metalloxyde ist die Chromsäure, welche die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts, unter Bildung von Chromoxyd, mit grosser Leichtigkeit an oxydirbare Körper abgiebt. Trockne Chromsäure wirkt so energisch, dass häufig ein Entflammen und totale Zerstörung der zu oxydirenden Substanz, z. B. beim Alkohol, Aether, Anilin u. a., erfolgt. In wässeriger Lösung oder in Form einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Mischung dieser Säure mit chromsaurem Kali bringt sie in Contact mit verschiedenen organischen Verbindungen zum Theil ähnliche Erscheinungen hervor, wie der freie Sauerstoff. Sie oxydirt z. B. mit Leichtigkeit die Alkohole zu Aldehyden und deren Säuren, und wird daher fast ausschliesslich zur Gewinnung der Valeriansäure aus dem Amyloxydhydrat benutzt, indem man letzteres tropfenweise in eine siedende Mischung einer concentrirten Lösung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure fliessen lässt. — Ausserdem übt sie auf viele andere Verbindungen, welche weder von Sauerstoff im freien Zustande noch in Form von Quecksilberoxyd afficirt werden, eine energische oxydirende Action aus. Salicin und Saligenin verwandelt sie in salicylige Säure; Zucker in Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser.

Es ist im höchsten Grade beachtenswerth, wie verschieden die verschiedenen Oxydationsmittel auf ein und denselben Stoff einwirken; man begegnet sogar nicht selten der sonderbaren Erscheinung, dass die stärksten Oxydationsmittel auf einen Körper fast ganz ohne Einwirkung sind, der durch eine anerkannt viel weniger leicht oxydirende Substanz mit grosser Leichtigkeit zersetzt wird. Ein merkwürdiges Beispiel der Art bietet die Ameisensäure dar, welche, wie zuvor erwähnt, von Quecksilberoxyd total zerstört wird, während eine Auflösung von Chromsäure sie unverändert lässt, im Gegentheil aus vielen organischen Verbindungen erzeugt. Es hängt daher, um einen bestimmten Effect zu erzielen, sehr viel von der Wahl des Oxydationsmittels ab, dessen Wirkung im Voraus sich oft schwierig bestimmen lässt. So ist es, um ein Beispiel anzuführen, bis jetzt noch nicht gelungen, eine passende, hinreichend schwache oxydirende Substanz aufzufinden, welche die Schwefelblausäure, $H . C_2NS_2$, in die noch unbekannte, aber ohne Zweifel existirende Wasserstoffdithionsäure $HO . H^\frown S_2O_5$ überzuführen, welche aus jener ebenso leicht hervorgehen müsste, wie die Methyldithionsäure, $HO . (C_2H_3)^\frown S_2O_5$ aus dem Schwefelcyanmethyl, $(C_2H_3) . C_2NS_2$.

Sehr ähnlich wie Chromsäure verhalten sich im Allgemeinen die Jodsäure, und eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure. Auch ohne Mitwirkung freier Schwefelsäure bringen die Hyperoxyde mannigfache Oxydationen hervor, mitunter sogar unter Feuererscheinung und totaler Zerstörung der oxydirbaren Substanz. Eine solche Zersetzung erfolgt leicht durch blosses Zusammenreiben von Bleisuperoxyd mit Weinsäure oder verwitterter Oxalsäure. Bleisuperoxyd oxydirt die Weinsäure gleichfalls bei Gegenwart von Wasser und gelindem Erhitzen, in der Siedhitze auch den Zucker in Ameisensäure und Kohlensäure, indem es selbst in Bleioxyd übergeht, ferner die Hippursäure in Benzamid, Kohlensäure und Wasser.

Die oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds auf organische Verbindungen sind wenig untersucht. Ein sorgfältigeres Studium derselben dürfte noch zu manchen interessanten Beobachtungen führen. — Die im Kreise des galvanischen Stromes stattfindenden Oxydationen sollen weiter unten noch besonders besprochen werden.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch die Haloide.

Die Wirkung der Haloide und besonders des Chlors auf organische Körper besteht meistens in Wasserstoffentziehung und Bildung von Wasserstoffsäuren, während gleichzeitig Chlor, Brom etc. in die Verbindung eintreten. Gewöhnlich findet die Substitution in der Weise Statt, dass jedes Atom des eliminirten Wasserstoffs durch je ein Atom Chlor ersetzt wird. Die Substitutionsproducte enthalten dann eine gleiche Anzahl von einfachen Atomen, wie die ursprünglichen Verbindungen, z. B. die Chloressigsäure, $HO . (C_2 Cl_3)^\frown C_2, O_3$, und Essigsäure, $HO . (C_2 H_3)^\frown C_2, O_3$, die Trichlorphenylsäure $HO . \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right. \right) O$ und die Phenylsäure, $HO . (C_{12} H_5) O$. Diejenigen der auf diese Weise entstandenen Verbindungen, welche den Namen der Substitutionsproducte vorzugsweise führen, besitzen gewöhnlich noch die chemische Constitution der ursprünglichen Körper und lassen sich oft durch umgekehrte Substitution des Chlors vermittelst Wasserstoffs wieder in diese verwandeln, so die Chloressigsäure in Essigsäure, das Chloranilin in Anilin. Häufig bewirkt die Einwirkung des Chlors auf wasserhaltige organische Körper ausser dem Substitutionsprocess zugleich auch noch eine weitere Aenderung in der Gruppirung der constituirenden Atome, die sich dadurch kund giebt, dass die Substitutionsproducte in ihrem chemischen Verhalten von dem der ersteren wesentlich abweichen Dahin gehören z. B. die Substitutionsproducte, welche aus dem Aethyloxyd durch durch Einwirkung des Chlors entstehen, das sogenannte zweifach gechlorte Aethyloxyd, $C_4 H_3 Cl_2 O$, und das fünffach gechlorte Aethyloxyd, $C_4 Cl_5 O$. Obgleich dieselben scheinbar zum Aethyloxyd in nächster Beziehung stehen, so gehören sie, wie ihr chemisches Verhalten

beweist, doch nicht mehr der Aethylgruppe an, sondern in die Reihe der Acetylverbindungen. Es ist häufig sehr schwierig zu bestimmen, ob eine durch den Substitutionsprocess gebildete Verbindung noch dem Typus des Körpers angehört, woraus sie entstanden ist, oder ob die näheren Bestandtheile des letzteren unter dem Einfluss des Chlors sich anders gruppirt haben, und zwar wird die Entscheidung dieser Frage um so schwieriger, wenn das Substitutionsproduct, wie z. B. das fünffach gechlorte Aethyloxyd, noch dieselbe absolute Anzahl von einfachen Atomen enthält wie die ursprüngliche Substanz (das Aethyloxyd). Ist die Zahl der constituirenden Chloratome geringer als die der eliminirten Wasserstoffatome, so gehört das Product stets einer anderen Körperreihe an. Das durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol, $HO . C_4 H_5 O$, entstehende Chloral, $HO . C_4 Cl_3 O$, enthält statt der ausgeschiedenen fünf Wasserstoffatome des Alkohols nur drei Chloratome, und kann daher nicht mehr der Aethylreihe zugerechnet werden, wie dies auch aus seinem chemischen Verhalten deutlich hervorgeht.

Zuweilen findet scheinbar auch eine unmittelbare Vereinigung eines organischen Körpers mit Chlor Statt, ohne dass dabei Chlorwasserstoffsäure frei wird. Namentlich hat man diese Erscheinung bei gewissen Kohlenwasserstoffen, z. B. dem ölbildenden Gase und seinen Homologen gemacht, die auf ein Aequivalent je zwei Atome Chlor aufnehmen. Der Vorgang ist hierbei jedoch ein ganz ähnlicher wie die vorhin erwähnten. Zwei Atome Chlor und ein Atom ölbildendes Gas, $C_4 H_4$, wirken nämlich, wie sich aus dem Verhalten der gebildeten Chlorverbindung ergiebt, in der Weise auf einander, dass durch einfachen Substitutionsprocess aus $C_4 H_4$ die Verbindung $C_4 H_3 Cl$ entsteht, und dass mit dieser das gleichzeitig erzeugte Chlorwasserstoffatom in chemische Verbindung tritt. Wir drücken demgemäss die Zusammensetzung des Products $C_4 H_4 Cl_2$ durch die rationelle Formel: $C_4 H_3 Cl . HCl$ aus.

Eine directe Vereinigung des Chlors mit einer organischen Verbindung ähnlicher Art, wie die des Chlors mit den Metallen ist bis jetzt in der organischen Chemie nur selten, bei den organischen Radicalen mit Sicherheit noch gar nicht beobachtet, so wahrscheinlich es auch ist, dass das Kakodyl, Zinnäthyl u. a. sich gleich den einfachen Metallen damit ohne Salzsäurebildung zu Chloriden verbinden, wenn das Chlor unter steter starker Abkühlung und in verdünntem Zustande langsam damit in Berührung kommt. Zu den wenigen Beispielen directer Vereinigung des Chlors ohne weitere Zersetzung gehört die Bildung des Kohlensesquichlorids, $C_2 Cl_3$, aus dem Kohlenchlorid, $C_2 Cl_2$. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur verbrennt das Kakodyl im Chlorgas zu Chlorarsenik und Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Kohle. Aehnlich verhalten sich verschiedene andere organische Verbindungen, z. B. das ölbildende Gas, wenn es mit überschüssigem Chlor gemengt von den directen Sonnenstrahlen getroffen oder durch einen flammenden Körper entzündet wird. Ueberhaupt verhindert gewöhnlich die grosse Verwandtschaft des Chlors zu

dem Wasserstoff der organischen Körper, dass sich dieselben ohne weitere Zerlegung mit Chlor verbinden. Auch bei denjenigen organischen Radicalen, welche man die Homologe des Wasserstoffs nennt, dem Methyl, Aethyl, Butyl, überwiegen die grösseren Verwandtschaftskräfte des Chlors und Wasserstoffs diejenigen, welche zwischen diesen Radicalen und dem Chlor angenommen werden müssen, so dass, wenn man gleiche Volumina Aethylgas und Chlorgas, im Dunkeln gemischt, dem Tageslicht aussetzt, nicht Aethylchlorür, sondern ein Gemenge von Chlorwasserstoff und einem chlorhaltigen Substitutionsproduct des Aethyls entsteht.

Wie schon aus dem eben Gesagten erhellt, sind die Wirkungen, welche das reine trockne Chlor auf organische Körper ausübt, wesentlich bedingt durch die Intensität des Lichts und auch durch Wärme. Wie der Wasserstoff sich im Dunkeln gegen Chlorgas indifferent verhält, im zerstreuten Licht langsam, im directen intensiven Sonnenlicht rasch und unter starker Wärmeentwickelung sich damit vereinigt, so werden auch viele organische Verbindungen, auf welche Chlor bei völligem Lichtabschluss keine Wirkung ausübt, durch das Licht unter Salzsäurebildung in dem Grade leichter zersetzt und vollständiger ihres Wasserstoffs beraubt, als dasselbe intensiver ist. Die Essigsäure wird z. B. von Chlor in zerstreutem Licht nur in die Monochloracetylsäure, $HO . \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2, O_3$, im starken Sonnenlicht aber in Trichloressigsäure, $HO . (C_2 Cl_3)^\frown C_2, O_3$, übergeführt. Es ist wahrscheinlich, dass viele Substanzen, die der Einwirkung des Chlors auch in den directen Sonnenstrahlen widerstehen, oder nur bis zu einem gewissen Grade entwasserstofft werden, sich anders verhalten, wenn man auf sie, in einer Atmosphäre von Chlorgas, die durch einen Brennspiegel gesammelten Sonnenstrahlen fallen lässt. — Dass auch Wärme die Action des Chlorgases unterstützt, geht schon aus dem vorhin erwähnten Verhalten des ölbildenden Gases hervor. Aethyloxyd entzündet sich mit Chlor leicht unter Abscheidung von Kohle und Salzsäurebildung, während man durch Abkühlung und mässige Zufuhr von Chlor organische Substitutionsproducte erhält.

Die Wirkungsweise des Chlors auf organische Substanzen wird häufig durch gleichzeitige Gegenwart von Wasser wesentlich modificirt. Es wirkt alsdann, wie auf unorganische Körper, durch Zerlegung des Wassers, oft bloss oxydirend. Bittermandelöl, $C_{14} H_6 O_2$, mit wässerigem Chlor behandelt, geht allmälig in Benzoësäure, $HO . C_{14} H_5 O_3$, über:

$$\underbrace{HO . (C_{12} H_5)^\frown C_2, O}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2 HO + 2 Cl = \underbrace{HO . (C_{12} H_5)^\frown C_2, O_3}_{\text{Benzoësäure.}} + 2 H Cl.$$

Doch dürfte hier wie in vielen anderen Fällen der Oxydationsprocess als ein secundärer anzusehen sein, da der Bildung von Benzoësäure wahrscheinlich die von Benzoxylchlorid, $(C_{12} H_5)^\frown C_2 O_2, Cl$, voraufgeht, welches bekanntlich durch Berührung mit Wasser in Benzoësäure und Salzsäure zerfällt. Aehnlicher Art sind die Erscheinungen, welche man

bei der Einwirkung von Chlor auf das sogenannte Kohlenchlorid, CCl (oder C_4Cl_4), bei Gegenwart von Wasser beobachtet. Die hierdurch erfolgende Bildung von Chloressigsäure, $HO.(C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3$, ist dadurch zu erklären, dass der Körper C_4Cl_4 [vielleicht $(C_2Cl_3)^\frown C_2, Cl$, d. i. Trichloracetylchlorür] zwei Atome Sauerstoff aufnimmt, die das Chlor aus dem Wasser frei macht, und mit diesen sich zunächst in den sogenannten Chloraldehyd, $C_4Cl_4O_2$ [d. i. Trichloracetoxylchlorid: $(C_2Cl_3)^\frown C_2O_2, Cl$], verwandelt, von dem bekannt ist, dass es sich mit Wasser rasch zu Chloressigsäure und Salzsäure umsetzt.

Wie sich leicht voraussehen lässt, findet häufig neben der Oxydation, welche wässeriges Chlor bewirkt, gleichzeitig auch noch eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor Statt. Im Wasser vertheilter Indigo, mit Chlorgas behandelt, geht in Chlorisatin und Dichlorisatin über, sauerstoffreichere und wasserstoffärmere Körper, die für jedes eliminirte Wasserstoffatom je ein Chloratom enthalten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Indigo . . . . . $C_{16}H_5NO_2$,

Chlorisatin . . . $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}NO_4$,

Dichlorisatin . . $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}NO_4$.

Die oxydirende Wirkung des Chlors hat nicht selten, und zwar am leichtesten bei solchen Körpern, in denen die constituirenden näheren Bestandtheile lose gebunden sind, eine noch tiefer eingreifende Zersetzung zur Folge, die sich in der Elimination einzelner Kohlenstoffatome in Form von Kohlensäure kund giebt. So verwandelt sich z. B. das Saligenin, $C_{14}H_8O_4$, unter jenen Umständen in Kohlensäure und Trichlorphenylsäure, $HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}\right)O$.

Auf ähnlichen Zersetzungen beruht ohne Zweifel die bleichende Wirkung des Chlors, welche dieser Körper im feuchten Zustande, oder als unterchlorige Säure auf organische Farbstoffe ausübt. Wie die Erfahrung lehrt, sind die Verbindungen, welche auf diese Weise durch Oxydation, vielleicht auch durch gleichzeitigen Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor aus gefärbten Stoffen entstehen, gewöhnlich farblos.

Wenn auch die Zusammensetzung dieser durch Chlor aus den Farbstoffen gebildeten ungefärbten Verbindungen meist noch unbekannt geblieben ist, so lässt sich wenigstens aus dem Umstande auf eine in die Natur der Farbstoffe tief eingreifende Zersetzung schliessen, dass es nicht gelingt, die durch Chlorbleiche hervorgebrachten Körper wieder in die ursprünglichen Verbindungen zurückzuführen. Vielleicht bewirkt das feuchte Chlor oft auch eine totale Zerstörung dieser meist sehr leicht zersetzbaren Substanzen, wie dies von den die Miasmen und Contagien erzeugenden, noch unbekannten organischen Stoffen angenommen werden darf.

Aehnlich dem Chlor verhalten sich Brom und Jod, doch wirken sie im Allgemeinen in dem Grade weniger kräftig ein, als ihre Affinitäten zum Wasserstoff geringer sind. Directe Substitutionen des Wasserstoffs durch Cyan sind noch nicht hervorgebracht, doch vereinigt sich dasselbe unmittelbar mit manchen Körpern, z. B. mit Anilin.

Auch die oxydirenden Wirkungen des Broms und Jods, welche sie bei Gegenwart von Wasser auf organische Verbindungen ausüben, sind viel schwächer, als die des Chlors. Alle drei werden aber zu sehr kräftigen Oxydationsmitteln, wenn freie Alkalien mitwirken. Der Sauerstoff, welcher durch Vereinigung jener Haloide mit dem Kalium des Kaliumoxyds frei wird, bewirkt häufig selbst bei solchen organischen Substanzen eine Oxydation, welche anderen kräftigen Oxydationsmitteln widerstehen. Sind hierbei Chlor, Brom oder Jod zugleich im Ueberschuss vorhanden, so resultiren ausser den eigentlichen Oxydationsproducten Chlor-, Brom- u. s. w. haltige Verbindungen. Die Benzoësäure, welche durch Chlor allein nur einfache chlorhaltige Substitutionsproducte liefert, wird, in einem Ueberschuss von Aetzkali gelöst, von Chlor in Kohlensäure, Salzsäure und Chlorniceïnsäure zerlegt:

$$\underbrace{KO\ .\ (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3}_{\text{Benzoësaures Kali.}} + 6\,KO + 6\,Cl = 2\,(KO\ .\ CO_2) +$$

$$\underbrace{KO\ .\ C_{12}(H_4Cl)\,O_3}_{\text{Chlorniceïnsaures Kali.}} + 4\,KCl + HCl.$$

Holzgeist, Alkohol, Zucker u. a. in alkalischer Lösung liefern mit Jod neben anderen Oxydationsproducten Formyljodid. Bloss oxydirend wirken Brom und Jod bei Gegenwart von freiem Alkali auf Amyloxydhydrat, welches sie wie die Chromsäure in Valeriansäure verwandeln, auf Salicin, indem sie salicylige Säure bilden.

Dieselben Veränderungen, welche manche leicht oxydirbare Stoffe durch Chlorgas bei Gegenwart von Alkalien erleiden, bewirken häufig eben so gut Chlorkalk und unterchlorigsaures Natron. Alkohol z. B. wird davon leicht in Kohlensäure und Formylchlorid verwandelt.

Ein ausgezeichnetes Mittel, organische Stoffe gleichzeitig zu oxydiren und zu chloriren, ist eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure; Phenylsäure, Salicin u. a. werden dadurch leicht in Chloranil umgewandelt, letzteres unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Salpetersäure.

Es giebt verhältnissmässig nur wenige organische Verbindungen, welche der Einwirkung von Salpetersäure vollkommen widerstehen. Gewöhnlich erleiden sie dadurch eine bald mehr, bald weniger tief eingreifende Oxydation, sehr häufig eine Substitution des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure. Bloss oxydirend wirkt dieselbe auf Kakodyl, Indig-

blau u. a. Den Alkoholen entzieht sie zunächst Wasserstoff und giebt an dieselben zugleich Sauerstoff ab, so dass daraus dieselben Säuren entstehen, welche durch einfache Oxydation aus den Aldehyden hervorgehen.

Andere organische Stoffe erleiden dadurch eine tiefer eingreifende Zersetzung, welche sich durch Kohlensäurebildung zu erkennen giebt. Verschiedene Fette liefern damit ein Gemenge kohlenstoffärmerer fetter Säuren; Zucker zunächst Zuckersäure, hernach durch fortschreitende Oxydation Oxalsäure; Stearinsäure und viele andere Substanzen Korksäure, Bernsteinsäure und andere Homologe der Oxalsäure. Ueberhaupt sind Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure gewöhnlich die Endproducte der Oxydation von organischen Verbindungen durch Salpetersäure. Es verdient bemerkt zu werden, dass der Grad dieser Oxydation meist wesentlich bedingt ist durch die Concentration der Salpetersäure und durch den Gehalt derselben an salpetriger Säure oder Untersalpetersäure. In manchen Fällen, wo die Bildung der letzteren, in Folge des Oxydationsprocesses, störend einwirkt, kann man dieselbe durch Zusatz von Harnstoff oder anderen ähnlichen amidhaltigen Körpern verhindern, welche die salpetrige Säure und Untersalpetersäure unter Bildung von Wasser und Stickgas zerstören (siehe unten Verwandlungen der organischen Verbindungen durch salpetrige Säure).

Viele organische Substanzen, welche durch verdünnte Salpetersäure entweder gar keine Veränderung oder bloss eine einfache Oxydation erleiden, werden durch concentrirte Salpetersäure, meist erst beim Erhitzen in der Weise verändert, dass ein oder auch mehrere Wasserstoffatome der Verbindung entzogen und durch Untersalpetersäure substituirt werden. Benzol, Naphtalin, Benzoësäure, Phenylsäure, Salicylsäure u. a. liefern auf diese Weise Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Nitrobenzoësäure, verschiedene Nitrophenylsäuren, Nitrosalicylsäure. In solchen Körpern, welche durch blosse Behandlung mit starker Salpetersäure nur einfach nitrirte Substitutionsproducte geben, lässt sich oft auch noch ein zweites Wasserstoffatom durch Untersalpetersäure ersetzen, wenn man sie mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erhitzt. Letztere unterstützt hierbei die Wirkung der Salpetersäure einerseits dadurch, dass sie sich des gebildeten Wassers bemächtigt, und so die Verdünnung der Salpetersäure verhindert, andererseits dadurch, dass sie die Siedetemperatur erhöht. Durch dies Gemisch kann z. B. die Benzoësäure, welche Salpetersäure allein nur in Nitrobenzoësäure verwandelt, vollkommen in Dinitrobenzoësäure übergeführt werden.

Manche organische Verbindungen, z. B. Baumwolle, Mannit u. a., werden sowohl von concentrirter Salpetersäure allein, wie auch von einem Gemenge derselben mit concentrirter Schwefelsäure, oder von Schwefelsäure und salpetersaurem Kali schon in der Kälte, zuweilen ohne jede sichtbare Veränderung in Nitrokörper verwandelt. Der grosse Sauerstoffreichthum derselben veranlasst dann eine rasche, totale Verbrennung,

wenn sie gelinde erhitzt werden, die häufig von heftigen Detonationen begleitet ist. Die Entzündbarkeit derselben ist zuweilen so gross, dass ein blosser heftiger Schlag hinreicht, um jene Zersetzung zu bewirken.

Verwandlungen der organischen Körper durch Schwefelsäure.

Die Veränderungen, welche die meisten organischen Körper durch concentrirte Schwefelsäure erleiden, sind fast ohne Ausnahme Folge der grossen Verwandtschaft dieser Säure zum Wasser. Sie entzieht nicht nur Wasser enthaltenden Verbindungen dasselbe, sondern erzeugt auch Wasser aus den nicht in dieser Form darin vorhandenen Elementen. Leicht veränderliche, wasserstoff- und sauerstoffreiche Substanzen, wie Zucker, Holzfaser, werden davon wie durch trockne Destillation vollständig zerstört und verkohlt.

Den Alkoholen entzieht sie in der Wärme, je nachdem mehr oder weniger Säure darauf einwirkt, also je nachdem die Siedetemperaturen solcher Mischungen höher oder niedriger sind, bald 2, bald 1 At. Wasser, und verwandelt sie demnach bald in Kohlenwasserstoffe, bald in einfache Aether.

Gewöhnlich giebt die Schwefelsäure zur Wasserbildung selbst den Sauerstoff her, so dass entweder SO_2 oder S_2O_5 übrig bleiben, die dann an die Stelle des aus der organischen Verbindung eliminirten Wasserstoffatoms treten. Diese Veränderung beobachtet man besonders bei den organischen Hydrüren, d. i. denjenigen Körpern, welche man als Verbindungen organischer Radicale mit Wasserstoff betrachten kann. So wird aus Benzol, $(C_{12}H_5)H$, Sulfobenzol $(C_{12}H_5)SO_2$, und Phenyldithionsäure, $HO . (C_{12}H_5)^\frown S_2, O_5$. Wie schon oben (S. 21) bemerkt, enthält letztere und wahrscheinlich die ganze Classe der analog zusammengesetzten und auf gleiche Weise entstehenden organischen Dithionsäuren ein gepaartes Schwefelradical, mit 5 At. Sauerstoff verbunden, nicht aber Dithionsäure als solche in gepaarter Verbindung mit einem organischen Radical.

Viele organische Säuren, wenigstens die im Allgemeinen weniger leicht veränderlichen, wie Benzoësäure, Essigsäure, erleiden durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine ganz ähnliche Veränderung, jedoch im Resultat dadurch von der vorigen verschieden, dass von den Elementen: S_2O_5, das Glied SO_2 das dem Radical, z. B. der Benzoësäure, entzogene Wasserstoffatom substituirt, während SO_3 mit dieser neuen Benzoësäure eine Doppelsäure bildet, die nun 2 At. Basis sättigt, wie sich in folgender Gleichung ausspricht:

$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2,O_3}_{\text{Benzoësäure}} + 2(HO.SO_3) = \underbrace{2HO.\left\{\begin{matrix}\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right)^\frown C_2,O_3\\ SO_3\end{matrix}\right.}_{\text{Benzoëschwefelsäure.}} + 2HO$$

Je nachdem in den organischen Stoffen, auf welche man Schwefelsäure einwirken lässt, um obige Veränderungen zu erzielen, die constituirenden Elemente mit grösserer oder geringerer Kraft gebunden sind, hat man bald wasserfreie, bald rauchende, bald gewöhnliche Schwefelsäure anzuwenden; zuweilen reicht auch selbst schon verdünnte Säure hin, um einer Verbindung Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser zu entziehen, z. B beim Saligenin, $C_{14}H_8O_4$, welches dadurch in Wasser und Saliretin, $C_{14}H_6O_2$, zerfällt.

Oftmals sieht man auch verdünnte Schwefelsäure sowohl, wie concentrirte, sogenannte Contactwirkungen üben. Dahin gehört die Metamorphose, welche verdünnte Schwefelsäure in Contact mit Stärke bewirkt, indem sie diese in Traubenzucker überführt, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, ferner die Umwandlung des flüssigen Chorals in festen, wenn er mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt wird, sowie die unter Aufnahme von Wasser erfolgende Spaltung der Benzoglycolsäure in Benzoësäure und Glycolsäure, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Einige dieser und ähnlicher Zersetzungen werden übrigens auch eben so gut durch andere Säuren bewirkt.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Phosphorsäure.

Wasserfreie Phosphorsäure verhält sich im Allgemeinen ähnlich wie Schwefelsäure gegen organische Verbindungen, indem sie Wasser bildet und entzieht. Doch geschieht dies niemals wie bei der Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Phosphorsäure. Vielmehr behält letztere ihre Zusammensetzung überall unverändert bei. Daraus ergiebt sich, dass sie in die Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen weniger tief eingreift, und daher in vielen Fällen besser anzuwenden ist als jene. Dies giebt sich besonders deutlich in ihrem Verhalten gegen die Ammoniumoxydsalze vieler organischer Säuren, z. B. der Benzoësäure, Essigsäure, Buttersäure u. a., kund, aus denen sie beim Erhitzen merkwürdiger Weise kein Ammoniak ausscheidet, sondern die „Nitrile“ genannten Cyanverbindungen der in den Säureradicalen als Paarlinge enthaltenen Aetherradicale bildet unter Erzeugung und Entziehung von 4 At. Wasser:

$$\underbrace{H_4NO.(C_2H_3)\frown C_2, O_3}_{\text{essigsaures Ammoniumoxyd.}} + xPO_5 = \underbrace{(C_2H_3)C_2N}_{\text{Methylcyanür.}} + 4HO.xPO_5.$$

Auch die Alkohole zerlegt sie in ähnlicher Weise, wie die Schwefelsäure in Kohlenwasserstoffe und Wasser.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Chlorwasserstoffsäure.

Nur wenige organische Stoffe, z. B. die sauerstoffreien ätherischen

Oele, Terpentinöl, Citronenöl u. a.[1], vereinigen sich direct mit Chlorwasserstoffsäure. Eben so verhält sich das Chinon, welches damit in Chlorhydrochinon übergeht. Es bleibt indess zweifelhaft, ob in diesen Verbindungen Chlorwasserstoff als solches noch existirt, oder ob dieselben als Chloride wasserstoffreicherer Radicale anzusehen sind. Einige sauerstoffhaltige Stoffe, z. B. der Terpentinöl-Campher, vereinigen sich mit Salzsäure unter Bildung und Ausgabe von Wasser.

In vielen Fällen wirkt die Chlorwasserstoffsäure als sogenannte Contactsubstanz vereinigend auf zwei chemische Verbindungen, die sich ohne ihre Gegenwart nicht mit einander verbinden. So ätherisirt sie leicht eine Menge organischer Säuren, wenn man ihre alkoholischen Lösungen mit Chlorwasserstoffgas sättigt; Benzoësäure und Alkohol, die für sich, selbst in der Wärme, gar nicht auf einander einwirken, verwandeln sich, wenn man die gesättigte alkoholische Lösung mit wenigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, nach längerem Stehen in gelinder Wärme vollständig in Benzoëäther.

Wie alle starken Säuren zerlegt sie die meisten Cyanüre, wenn sie damit erhitzt wird, unter Bildung von Ammoniak in Ameisensäure oder derselben ähnliche organische Säuren. Sie bewirkt daher bei solchen Körpern, welche die Eigenschaft haben, sich mit Ameisensäure zu verbinden, sobald diese im *status nascens* mit denselben in Berührung kommt, eine Vereinigung und die Bildung neuer Verbindungen, wenn man nämlich jene, mit Cyanwasserstoffsäure gemengt, mit Salzsäure erhitzt. So entsteht aus einer Mischung von Bittermandelöl (oder Aldehyd) Blausäure und Salzsäure, durch Eindampfen Mandelsäure (oder Alanin).

Wahrscheinlich lassen sich auf diesem erst wenig betretenen Wege noch viele neue organische Verbindungen erzeugen.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch salpetrige Säure.

Ausser dem noch ziemlich räthselhaften Verhalten der salpetrigen Säure gegen Oelsäure, welche sie, in verhältnissmässig sehr geringer Quantität, in die feste Elaïdinsäure verwandelt, sind besonders die merkwürdigen Zersetzungen, welche jene Säure auf die organischen Amide ausübt, von grossem Interesse. Dieselben sind ganz ähnlicher Art wie die Veränderung, welche das salpetrigsaure Ammoniumoxyd beim Erhitzen erleidet, wodurch es bekanntlich in Wasser und Stickgas zerfällt. Leitet man nämlich durch die Salzlösungen derjenigen stickstoffhaltigen organischen Basen, welche sich als die Amide organischer Radicale betrachten lassen, und die daher den Namen Amidbasen erhalten haben, einen Strom von salpetriger Säure, so vereinigen sich 2 At. Sauerstoff der letzten mit den beiden Wasserstoffatomen des Amids zu Wasser, das dritte Sauerstoffatom überträgt sich auf das in der Amidbase enthaltene organische Radical, welches dann als Oxydhydrat frei wird, und aller

Stickstoff, sowohl der der organischen Base, wie der der salpetrigen Säure, entweicht als Gas. Wir sind hierdurch leicht im Stande, die organischen Amidbasen in Alkohole überzuführen, wie sich in folgender Gleichung ausspricht:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N, HO.SO_3 + NO_3 = HO.C_4H_5O + 2HO.SO_3 + 2N.$$

Auch andere Amid enthaltende Verbindungen, wie die der Carbamidsäure analogen organischen Säuren, z. B. Anthranilsäure, erfahren durch salpetrige Säure die gleiche Zersetzung. Glycocoll wird dadurch in Glycolsäure, die Hippursäure in Benzoglycolsäure verwandelt.

Statt der salpetrigen Säure bedient man sich eben so gut und in einzelnen Fällen sogar mit noch grösserem Vortheil des salpetrigsauren Kalis, wie man es durch Glühen von Salpeter erhält, oder des salpetrigsauren Silberoxyds.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Reductionsmittel.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit der organischen Verbindungen kann man sich im Allgemeinen zu den Reductionsprocessen nur der weniger tief eingreifenden bedienen. Der Kohlenstoff namentlich, welcher erst in sehr hohen Temperaturen Verwandtschaft zum Sauerstoff erhält, kann aus jenem Grunde in der organischen Chemie als Reductionsmittel keine Anwendung finden. Eben so wenig das freie Wasserstoffgas, welches auch nur in höheren Temperaturen Verwandtschaft zum Sauerstoff äussert. Ein ausgezeichnetes Reductionsmittel ist dagegen der im *status nascens* befindliche Wasserstoff. Durch Zink aus sauren Lösungen entbundener Wasserstoff reducirt viele organische Verbindungen, nachdem sie mit jener Lösung vermischt sind, mehr oder weniger vollständig, je nachdem Sauerstoff, Chlor u. s. w. in der zu reducirenden Suhstanz stärker oder schwächer gebunden sind. Zuweilen findet hierbei sogar eine directe Aufnahme von Wasserstoff Statt, so beim Chinon, welches dadurch in grünes Hydrochinon übergeht. Chlorhaltige organische Substanzen, namentlich solche, welche das Chlor als constituirenden Bestandtheil secundärer Radicale enthalten, und daher ihren Chlorgehalt durch die gewöhnlichen Reagentien nicht zu erkennen geben, liefern in Berührung mit dem auf die angegebene Weise in *status nascens* gebrachten Wasserstoff Salzsäure unter gleichzeitiger Substitution des Chlors durch Wasserstoff. So wird z. B. die Trichlormethyldithionsäure durch metallisches Zink leicht in Dichlormethyldithionsäure verwandelt. Noch kräftiger reducirend wirkt der durch Kalium (oder besser durch Kaliumamalgam) entbundene Wasserstoff oder derjenige, welcher am negativen Pol einer galvanischen Kette aus sauren oder alkalischen Lösungen frei wird. Die Trichlormethyldithionsäure geht durch den im Kreise des galvanischen Stromes freiwerdenden Wasserstoff aus

sauren Lösungen in Monochlormethyldithionsäure, aus alkalischer Lösung vollständig in Methyldithionsänre über.

Die organischen Nitroverbindungen erleiden durch im *status nascens* befindlichen Wasserstoff in der Regel eine derartige Zersetzung, dass die 4 Sauerstoffatome der Untersalpetersäure mit 4 At. Wasserstoff Wasser bilden, dass aber nicht 4 At. Wasserstoff wieder an ihre Stelle treten, sondern nur zwei Wasserstoffatome, so dass die Untersalpetersäure hierdurch in Amid übergeht. Auf diese Weise lassen sich viele organische Nitrüre in Salzbasen überführen, z. B. das Nitrobenzol in Anilin nach folgender Gleichung:

$$(C_{12}H_5)NO_4 + 6H = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 4HO.$$

Selbst in den Fällen, wo die Untersalpetersäure als Bestandtheil eines secundären Radicals auftritt, lassen sich die Verbindungen solcher nitrirter Radicale leicht in die entsprechende Verbindung amidirter Radicale verwandeln. Statt des Wasserstoffs bedient man sich gewöhnlich, und namentlich in den Fällen, wo die Reduction aus alkalischen Lösungen vorgenommen werden muss, besser des Schwefelwasserstoffgases, oder des Schwefelammoniums. Hierbei scheidet sich stets der Schwefel aus, der Wasserstoff allein bewirkt die Reduction; z. B.:

$$\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.\right)^{\frown}C_2,O_3}_{\text{Nitrobenzoësäure.}} + 6HS = \underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2,O_3}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + 4HO + 6S.$$

Auch die schweflige Säure, namentlich als schwefligsaures Ammoniak bringt gleiche Reduction hervor. Nitronaphtalin mit einer alkoholischen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak erwärmt, verwandelt sich in Naphtalinsäure und die damit isomere Thionaphtamsäure. Bei dieser letzteren Reduction geht die schweflige Säure, höher oxydirt, in die organische Verbindung über. Sehr häufig finden auch noch andere Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Eisenoxydulhydrat, zweckmässige Anwendungen. Letzteres, aus Eisenvitriollösung durch Aetzkali abgeschieden, verwandelt das Indigblau leicht in Indigweiss. Auf chlorhaltige organische Körper, in denen das Chlor ausserhalb des Radicals steht, bewirkt Schwefelwasserstoff zuweilen auch einen Austausch des Chlors gegen Schwefel. Der sogenannte Chloräther, das Acetyloxybichlorid, wird dadurch unter Bildung von Salzsäure in Acetyloxybisulfid verwandelt. In analoger Weise zerlegt sich Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, mit Schwefelwasserstoff unter Wasserbildung in das sogenannte Sulfobenzoyl, $C_{14}H_6S_2$.

Ein vortreffliches Reductionsmittel, dessen man sich besonders zur Abscheidung organischer Radicale aus ihren Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen bedienen kann, ist das metallische Zink, Zinn und ähnliche Metalle. Doch wirken dieselben gewöhnlich erst in höherer Temperatur, so dass man die flüchtigen zu reducirenden Substanzen damit in Glasröh-

ren einschmelzen muss, in denen man sie dann weit über ihren Kochpunkt hinaus bis zu der Temperatur erhitzen kann, wo das Zink anfängt seine Verwandtschaftskräfte zu üben. Auf diese Weise erhält man Aethyl, Kakodyl u. a. aus dem Aethyljodür und Kakodylchlorid.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Wasser.

Abgesehen davon, dass manche organische Körper sich direct mit Wasser vereinigen, wenn sie mit demselben in Berührung kommen, wie z. B. die wasserfreien Säuren, erleiden andere dadurch mitunter eine Zersetzung. Viele Oxylchloride, z. B. das Benzoxylchlorid, Trichloracetoxylchlorid, tauschen das ausserhalb des Radicals stehende Chlor bald mehr bald weniger leicht gegen Sauerstoff aus, unter Bildung von Wasser und Sauerstoffsäuren, im obigen Falle Benzoësäure aus Trichloracetylsäure.

Manche Amide und Amidsäuren, z. B. das Asparagin und Oxaminsäure, zerfallen durch Erhitzen mit Wasser in Ammoniak und stickstofffreie Säuren. Um jedoch diese Zersetzung zu bewirken, bedarf es häufig einer Erhitzung mit Wasser weit über die Siedetemperatur desselben hinaus.

Verwandlungen der organischen Körper durch Alkalien.

Dieselben Veränderungen, welche Wasser auf organische Körper hervorbringt, werden auch durch Alkalien, und zwar viel leichter als durch jenes bewirkt. Ausserdem disponiren dieselben in wässeriger Lösung verschiedene organische Stoffe, Wasser aufzunehmen, mit dem sie sich dann meist in Säuren verwandeln. Isatin z. B., $C_{16}H_5NO_4$, geht durch Kochen mit wässeriger Kalilauge in isatinsaures Kali, $KO.C_{16}H_6NO_5$, über.

Es ist bemerkenswerth, dass denjenigen chlorhaltigen organischen Verbindungen, wo das Chlor einen Bestantheil des Radicals selbst ausmacht, durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge das Chlor nicht entzogen wird, wenn nicht eine andere tief eingreifende Zersetzung vorausgeht. Ein Beispiel des letzteren Falles liefert die Trichloracetylsäure, welche durch Kochen mit Kalilauge zunächst in Formylchlorid und Kohlensäure zerfällt, worauf dann das Formylchlorid erst durch secundären Process mit dem Kali in Ameisensäure und Chlorkalium übergeht; und das Chloral, welches dadurch zunächst in Ameisensäure und Formylchlorid und dann durch Zersetzung des letzteren ganz in ameisensaures Kali und Chlorkalium verwandelt wird.

Diejenigen Verbindungen, welche Chlorwasserstoffsäure als solche enthalten, werden durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge gewöhnlich leicht der Chlorwasserstoffsäure beraubt, ohne dass eine Er-

setzung stattfindet. Dahin gehört die Umwandlung des Oels des ölbildenden Gases, des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs in Vinylchlorür, des Naphtylchlorür-Chlorwasserstoffs in Naphtylchlorür.

Schmelzendes Kalihydrat oder eine geglühte Mischung von Kalihydrat (oder Natronhydrat) mit Kalk bewirkt bei vielen organischen Verbindungen, wenn sie damit in höherer Temperatur in Berührung kommen, eine Oxydation auf Kosten des Hydratwassers des Kalihydrats unter Entbindung von Wasserstoffgas. Alle Alkohole werden auf diese Weise in die zugehörigen Säuren verwandelt, dieselben, welche die gewöhnlichen Oxydationsmittel daraus erzeugen. Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure Schleimsäure u. a. zerfallen dadurch ebenfalls unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoffentwickelung in Gemenge von Essigsäure und Oxalsäure. In noch höherer Temperatur erleiden diese durch schmelzendes Kalihydrat eine weiter gehende Veränderung, indem sie sich in Kohlensäure und Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe zerlegen. Wir sind auf diese Weise leicht im Stande, viele organische Säuren in Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure zu verwandeln, nach Analogie der Zersetzung der Essigsäure in Kohlensäure und Grubengas:

$$HO.(C_2H_3)^\frown C_2O_3 + 2(KO.HO) = 2(KO.CO_2) + (C_2H_3)H + 2HO.$$

Stickstoffhaltige Verbindungen mit Ausnahme derjenigen, welche Untersalpetersäure enthalten, werden durch Erhitzen mit schmelzendem Kalihydrat oder Natronkalk) in der Weise zersetzt, dass sämmtlicher Stickstoff sich des hier im *status nascens* befindlichen Wasserstoffs bemächtigt und damit Ammoniak erzeugt. Hierauf beruht die Methode der Stickstoffbestimmung von Will und Varrentrapp.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Ammoniak.

Ausser der einfachen directen Verbindung mit den Hydraten organischer Säuren zu Ammoniumoxydsalzen binden manche organische Stoffe auch das Ammoniak unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, ohne damit gerade Ammoniaksalze zu liefern. So vereinigt sich z. B. das Orcin mit Ammoniak und Sauerstoff zu dem schön gefärbten stickstoffhaltigen Orceïn. Es ist jedoch unbekannt, in welcher Form der Stickstoff in diesen und ähnlichen Fällen in die Verbindungen eintritt. Die Verwandlungen, welche die bekannteren und einfach constituirten organischen Verbindungen durch das Ammoniak erleiden, oder vielmehr diejenigen, welche das Ammoniak durch jene erfährt, bestehen meist aus einem einfachen Substitutionsprocess in der Art, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome des Ammoniaks gegen andere organische Radicale vertauscht werden. Dies gilt namentlich von den Jodüren und Bromüren der Aetherradicale, z. B. Jodäthyl, welches mit Ammoniak sich in jodwasserstoffsaures Aethylamin verwandelt.

Die organischen Oxychloride, mit Ammoniakgas in Berührung, ver-

wandeln sich, gleichfalls unter Bildung von Chlorwasserstoff, meist leicht in die entsprechenden Amide, so das Benzoxylchlorid in Benzamid, das Acetoxylchlorid in Acetamid u. s. w. Ganz ähnlich verhalten sich die wasserfreien Säuren, mit dem Unterschiede, dass hierbei neben den Amiden Wasser entsteht. Viele dieser Amide bilden sich ferner aus den Säuren der zusammengesetzten Aetherarten, wenn diese mit Ammoniak versetzt werden. Oxaläther, mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, scheidet Oxamid in reichlicher Menge aus unter Freiwerden von Alkohol. Ammoniakgas, mit Oxaläther in Berührung gebracht, erzeugt Oxamethan, (oxaminsaures Aethyloxyd).

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid.

Die grosse Neigung des Phosphorsuperchlorids, 2 At. Chlor abzugeben, besonders wenn es dafür 2 At. Sauerstoff aufnehmen kann, gewährt uns ein einfaches Mittel, sauerstoffhaltige organische Verbindungen in Chloride oder Oxychloride zu verwandeln. Die Benzoësäure z. B., mit 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid zusammengebracht, zerlegt sich damit in das sauerstoffhaltige Chlorbenzoyl, Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorid:

$$HO \,.\, (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3 + PCl_5 = (C_{12}H_5)^\frown C_2 O_2, Cl + HCl + PO_2 Cl_3.$$

Auf gleiche Weise verhalten sich, so weit man aus bekannten Thatsachen schliessen darf, alle organischen Säuren, welche ausserhalb des Radicals im wasserfreien Zustande 3 At. Sauerstoff enthalten. Ausserdem ist eine analoge Zersetzung noch bei vielen anderen Säuren beobachtet.

Dieselbe Wirkung, welche das Phosphorsuperchlorid auf die Säurehydrate hervorbringt, übt das Phosphoroxychlorid auf die neutralen wasserfreien Salze der nämlichen Säuren aus, wenn man 1 Aeq. des ersteren mit 3 Aeq. der letzteren mischt und gelinde erwärmt. Hierbei entsteht Phosphorsäure, welche mit der Basis der Salze als dreibasisch phosphorsaures Salz in Verbindung bleibt. Die Umwandlung z. B. des benzoësauren Natrons durch Phosphoroxychlorid geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\,[NaO \,.\, (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3] + PO_2 Cl_3 = 3\,[(C_{12}H_5)^\frown C_2 O_2, Cl] + 3\,NaO \,.\, PO_5.$$

Im ähnlichen Sinne erfolgen die analogen Zersetzungen der Salze anderer Säuren.

Das Phosphoroxychlorid ermöglicht gleichfalls die Darstellung der früher hypothetisch angenommenen wasserfreien Säuren. Wasserfreie Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure und viele andere bilden sich leicht durch Einwirkung von 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 6 Aeq. eines der betreffenden Salze, nämlich der doppelten Menge von letzteren, welche erforderlich ist, um das entsprechende Oxychlorid zu erzeugen. Die Ent-

stehung der wasserfreien Säuren beruht hierbei auf einem zweiten Zersetzungsprocess, welcher zwischen gleichen Aequivalentgewichten, z. B. des Benzoylchlorids und benzoësauren Natrons erfolgt, die sich in 1 Atom Chlornatrium und 2 Atome wasserfreie Benzoësäure umwandeln. Das Phosphoroxychlorid ist hierdurch eins der wichtigsten chemischen Agentien geworden und verspricht auch künftig noch wesentliche Dienste zu leisten.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Elektrolyse.

Da die wenigsten flüssigen organischen Verbindungen Leiter für den galvanischen Strom sind, so müssen sich die Untersuchungen der elektrolytischen Vorgänge meist auf die wässrigen Lösungen der organischen Salze beschränken. Dieselben bestehen, da hierbei stets Wasserzersetzung stattfindet, theils in einem Oxydationsprocess am + Pol, theils in einem Reductionsprocess am — Pol.

Der elektrolysirte Sauerstoff gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln und bewirkt daher, so weit man aus den wenigen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen einen allgemeinen Schluss ziehen darf, selbst bei solchen organischen Substanzen, die sonst den oxydirenden Einflüssen anderer Agentien hartnäckig widerstehen, eine Zersetzung. Die Essigsäure, welche bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung des essigsauren Kalis in Wasser, mit dem Sauerstoff zugleich am + Pol frei wird, wird durch letzteren oxydirt, und zwar so, dass sie damit in Kohlensäure und Methylgas zerfällt:

$$(C_2 H_3)^\frown C_2, O_3 + \underline{O} = C_2 H_3 + 2 C O_2.$$

Aehnlich verhält sich die Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und wahrscheinlich alle Glieder der Reihe der fetten Säuren, die uns auf diese Weise das Material werden zur Darstellung der Aetherradicale, welche in jenem als Paarlinge von C_2 präexistirend anzunehmen sind.

Auffallender Weise widersteht die Benzoësäure, wenn sie unter denselben Verhältnissen dem Angriff des elektrolysirten Sauerstoffs dargeboten wird, demselben hartnäckig, selbst wenn der galvanische Strom durch 20 Elemente einer kräftig wirkenden Zink-Kohlenkette erzeugt wird.

In einer concentrirten Lösung von bernsteinsaurem Kali erfährt die Bernsteinsäure am + Pol eine Oxydation, in Folge deren sie in Kohlensäure und Methyloxyd zerfällt.

Von den reducirenden Wirkungen des galvanischen Stroms, oder vielmehr des am — Pol auftretenden Wasserstoffs sind bis jetzt nur wenige bekannt. Die vorliegenden Beobachtungen erstrecken sich auf die Metamorphosen der Trichloressigsäure und der Trichlormethyldithionsäure, die ähnlich wie durch den aus Kaliumamalgam erzeugten Wasser-

stoff im *status nascens* am — Pol entchlort werden, nämlich unter Salzsäurebildung in Essigsäure und Methyldithionsäure übergehen.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Gährung.

Ausser den gewöhnlichen Zersetzungserscheinungen, wobei die einander zerlegenden Körper ihre Bestandtheile zu gleichen Aequivalenten austauschen, beobachten wir in der organischen Chemie häufig auch solche, die durch blosse Berührung einer chemischen Verbindung mit einer in Zersetzung begriffenen Substanz eingeleitet werden, ohne dass dabei die letztere von jener irgend einen Bestandtheil aufnimmt, noch an dieselbe abgiebt. Diese Wirkungsweise ist derjenigen zu vergleichen, welche Mangansuperoxyd auf Wasserstoffsuperoxyd ausübt, und stimmt auch darin mit der letzteren überein, dass es von den in Zersetzung befindlichen Stoffen meist nur einer verhältnissmässig äusserst geringen Quantität bedarf, um auf grosse Massen anderer, damit in Contact gelangender Substanzen die Zersetzung in der Art zu übertragen, dass die näheren Bestandtheile derselben sich anders zu neuen Verbindungen gruppiren. Man hat diese Processe mit dem Namen Gährung belegt und die die Gährung einleitenden Körper Fermente genannt.

In den Organen der Thier- und Pflanzenwelt findet sich eine grosse Anzahl stickstoffhaltiger chemischer Verbindungen, in denen die constituirenden Bestandtheile mit sehr schwachen Verwandtschaftskräften vereinigt sind, und die man, obgleich ihre Zusammensetzung noch ziemlich im Dunkeln liegt, wegen der mehrfachen nahen Beziehungen, in denen sie zu einander wie namentlich auch zu den Hauptbestandtheilen des Blutes zu stehen scheinen, mit einem Collectivnamen, nämlich Blutbilder (früher Proteïnkörper), zusammengefasst hat. Dahin gehören das Albumin, Fibrin, Caseïn, Legumin und andere. Dieselben zeichnen sich durch eine ungemein leichte Zersetzbarkeit aus, so dass, wenn sie, den Organen entnommen, mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung gelangen, alsbald eine Oxydation (Verwesung) und dann eine rasch weiter fortschreitende Auflösung derselben erfolgt, die, einmal eingeleitet, des Sauerstoffs ferner nicht mehr bedarf, um zu Ende zu gelangen. Sie bilden in jenem Stadium, wo sie selbst sich in Zersetzung befinden, die Fermente, d. h. sie haben alsdann die Fähigkeit, in anderen, für sich weniger leicht zersetzbaren chemischen Verbindungen, wenn sie damit in Berührung kommen, gleichfalls eine Störung des Gleichgewichtes der ihre näheren Bestandtheile zusammenhaltenden Kräfte zu veranlassen. Da die Quantität der Fermente, welche ihre eigene Zersetzung auf andere Körper übertragen, im Verhältniss zu diesen und überhaupt zum Effect, meist nur verschwindend klein ist, und es daher nur des Contacts der gährungsfähigen Substanzen mit den Fermenten zu bedürfen scheint, um

jene zu zerstören, so hat man letztere auch wohl Contactsubstanzen genannt.

Zu den bekannteren Contactsubstanzen gehören:

1) Diastase, eine in der gekeimten Gerste enthaltene stickstoffhaltige Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, Stärkemehl in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln.

2) Synaptase, in den Mandeln enthalten. Sie bewirkt die Zerlegung des Amygdalins in Bittermandelöl, Ameisensäure, Blausäure und Zucker, ferner die Verwandlung des Salicins in Zucker und Saligenin.

3) Myrosin, im Senf enthalten, erzeugt im Contact mit der Myronsäure das Senföl.

4) Hefe, welche sich bei Zutritt der Luft aus einer Zuckerlösung abscheidet, der vorher Eiweiss oder ähnliche stickstoffhaltige Körper beigemischt waren. Sie veranlasst die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, verwandelt die Gerbsäure in Gallussäure, die Aepfelsäure in Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure u. s. w.

5) Käsestoff, einer Lösung von Rohr- oder Milchzucker beigemengt, disponirt dieselben, sich zu Milchsäure umzusetzen. Derselbe bewirkt später wiederum die Zerlegung der Milchsäure in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

Es ist im höchsten Grade bemerkenswerth, dass ein und dieselbe Substanz durch verschiedene Fermente nicht selten verschiedene Zersetzungen erleidet. Am deutlichsten spricht sich dies in den Metamorphosen des Zuckers aus, welcher in Berührung mit Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, durch Caseïn hingegen in Milchsäure umgewandelt wird.

Nothwendige Bedingungen zur Einleitung und Vollendung der Gährungsprocesse sind ausserdem die Gegenwart von Wasser und eine mässige Wärme. Zutritt der atmosphärischen Luft ist meist nicht nothwendig erforderlich. Häufig sind die Gährungen von Gasentwicklungen (gewöhnlich Kohlensäure und Wasserstoff) begleitet.

Man pflegt die verschiedenen Gährungsprocesse nach den chemischen Verbindungen, welche dabei als Hauptproducte gebildet werden, mit verschiedenen Namen zu belegen, und demnach die Alkohol- oder geistige Gährung, die Bittermandelöl-, Zucker-, Milchsäure-, Buttersäure-, Bernsteinsäure-, Gallussäure- u. s. w. Gährung zu unterscheiden.

Die mit dem Namen Essiggährung belegte Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist viel mehr ein Verwesungs- (Oxydations-) Process zu nennen, als ein Gährungsprocess. Denn wenngleich spirituöse Flüssigkeiten nur unter der Mitwirkung von Contactsubstanzen Essigsäure liefern, so ist doch dazu der freie Sauerstoff der Luft ein nicht minder nothwendiges Erforderniss.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in den Organen des lebenden Thier- und Pflanzenkörpers unendlich mannigfaltige Gährungsprocesse vor sich gehen und dass durch sie die grosse Zahl von verschiedenen Stoffen sich erzeugt, die wir in jenen vorfinden, zu deren Bildung Stärke, Zucker

und verwandte Körper vielleicht das einzige ursprüngliche Material liefern. Die Fermente selbst sowie die Art und den Ort ihrer Thätigkeit nachzuweisen, ist eins der Hauptprobleme, welche die chemische Physiologie in Zukunft noch zu lösen hat. — Manche Gährungsprocesse der Art lassen sich willkürlich hervorbringen; dahin gehört namentlich die merkwürdige Veränderung, welche das im Körper circulirende Blut erleidet, wenn in Verwesung begriffene Substanzen, z. B. Eiter, die Flüssigkeiten des faulenden Fleisches, das sogenannte Blatterngift, u. a. in geringer Menge mit demselben zugleich in Circulation gelangen.

Die Gährung gährungsfähiger Stoffe kann auf verschiedene Weise verhindert und selbst dann, wenn sie schon begonnen hat, unterbrochen werden: durch Austrocknen derselben, durch Siedhitze oder Abkühlung bis 0° und durch Zusatz von Wasser entziehenden oder sonst chemisch wirkenden Substanzen, z. B. von starkem Alkohol, Kochsalz und anderen Salzen, namentlich auch von Kreosot, dessen Gegenwart im Rauch die geräucherten Substanzen lange Zeit vor Gährung schützt.

Ueber die Wirkungsweise der Fermente und die eigentliche Ursache der Veränderung, welche dieselben auf gährungsfähige Stoffe übertragen, sind mehrere Hypothesen aufgestellt. Manche, und namentlich die Physiologen, sind der Ansicht, dass die Gährung Folge einer Pilzbildung sei, welche, in dem Ferment begonnen, durch die gährungsfähigen Verbindungen unterhalten und genährt wird. Obgleich in einigen Fällen, namentlich bei der Weingährung, die Anwesenheit und die Vermehrung der mikroskopischen Gährungspilze mit dem Gährungsprocess in einem bestimmten Zusammenhange stehen, so ist es doch immer noch zweifelhaft, ob dieselben Ursache oder Folge der Gährung sind. Ausserdem ist die Gegenwart derselben bei einzelnen Gährungen, z. B. bei der Bittermandelölgährung, noch nicht nachgewiesen.

Nach Liebig bewirken die Fermente, in Zersetzung begriffene Substanzen, bei den gährungsfähigen Stoffen eine Störung im Gleichgewicht der die näheren Bestandtheile zusammenhaltenden Kräfte. Die Bewegung, in der sich die Atome der Fermente befinden, überträgt sich auf die Elementaratome des damit in Berührung kommenden Körpers. Um mit dieser Hypothese die Thatsache zu erklären, dass ein und dieselbe Substanz durch verschiedene Fermente verschiedene Gährungsproducte liefert, müsste man annehmen, dass die Intensität oder die Richtung der Bewegung, welche den Molekülen der gährenden Substanz von den Fermenten mitgetheilt wird, die Art und Weise bedingt, wie sich dieselben zu neuen Verbindungen gruppiren.

Mitscherlich und Berzelius nehmen eine besondere Kraft, die sogenannte katalytische Kraft, an, welche eben so bei der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds wie bei den Wirkungen der Fermente thätig sei. Damit ist zwar keine Erklärung gegeben, allein ausgesprochen, dass der blosse Contact einer Substanz mit einer anderen, ohne die Mitwirkung gewöhnlicher chemischer Affinitäten, genüge, um chemische Zer-

setzungen zu bewirken, ähnlich denen, die wir bei dem Contact zweier heterogener Metalle in verdünnten Säuren beobachten.

Verwandlungen der organischen Verbindungen durch trockne Destillation.

Wenn wir die organischen Verbindungen bis zu dem Punkte erhitzen, wo die Affinitäten ihrer entfernteren, elementaren Bestandtheile die ihrer näheren Bestandtheile überwiegen, so erfolgen Zersetzungen, aus deren Verlauf häufig wichtige Rückschlüsse auf die Form, in welcher die einzelnen Atomgruppen darin enthalten sind, gemacht werden können. Der durch sehr hohe Temperaturen erfolgenden totalen Zerstörung, dem sogenannten Verkohlungsprocess, gehen meist andere Metamorphosen voraus, die, wenn die Temperatur nicht höher steigt, als gerade bis zu dem Punkte, wo Zersetzung beginnt, meist nur wenige und solche organische Producte liefern, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu der anfänglichen Verbindung noch in sehr naher Beziehung stehen. Ein Beispiel möge dies erläutern.

Die Salicylsäure, wenn wir sie einige Grade über ihren Kochpunkt erhitzen, zerfällt geradeauf in 2 At. Kohlensäure und Phenyloxydhydrat. Obgleich man daraus zwar nicht sogleich schliessen darf, dass Kohlensäure und Phenyloxydhydrat als solche in der Salicylsäure präexistiren, so lässt sich doch aus jener Metamorphose folgern, dass die beiden Kohlenstoffatome, welche sich in Form von Kohlensäure ausscheiden, in jener Säure in anderer Verbindungsweise enthalten sind, als die übrigen zwölf Kohlenstoffatome, welche in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff als Phenyloxydhydrat frei werden; und es ist daher jene Beobachtung sehr geeignet, zur Beurtheilung einer Ansicht über die chemische Constitution der Salicylsäure zu dienen.

Der Salicylsäure analog verhalten sich viele andere organische Säuren beim Erhitzen, so die Gallussäure, die unter Verlust von 2 Atom Kohlensäure die Pyrogallussäure liefert, die Aconitsäure, welche in Kohlensäure und Itakonsäure zerfällt. Sehr häufig tritt neben Kohlensäure auch Wasser als Zersetzungsproduct auf, z. B. bei der trocknen Destillation der Weinsäure, Aepfelsäure, Citronsäure u. a.

Ausserdem lässt sich in sehr vielen Fällen aus den constanten Producten der trocknen Destillation bekannter Verbindungen die Gegenwart derselben meist leicht nachweisen.

Die Glieder der Reihe der fetten Säuren, sowie die Benzoësäure, Salicylsäure und deren Homologe erfahren eine sehr einfache Zerlegung, wenn sie, gemengt mit Kali- oder Kalkhydrat (am besten Natron-Kalk), erhitzt werden. Die Alkalien unterstützen hierbei die Zersetzung durch ihre Verwandtschaft zur Kohlensäure, während zugleich die Elemente ihres Hydratwassers in die neuen Producte übergehen. Diejenigen Säuren, welche im wasserfreien Zustande drei Atome Sauerstoff enthalten,

liefern hierbei stets Kohlenwasserstoffe, und zwar solche, die sich dem Grubengas im Allgemeinen analog verhalten. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:

$$KO.(C_xH_y)^{\frown}C_2,O_3 + KO.HO = (C_xH_y)H + 2(KO.CO_2).$$

Die der Salicylsäure homologe Anisylsäure, welche, wie jene, im wasserfreien Zustande fünf Sauerstoffatome enthält, giebt als Destillationsproduct Anisol, eine zwei Atome Sauerstoff enthaltende Verbindung, welche sich einem Kohlenwasserstoff sehr ähnlich verhält.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten vieler organischer Ammoniaksalze in höherer Temperatur. Unter Bildung und Freiwerden von zwei Atomen Wasser gehen daraus die organischen Amide, bei Ausgabe von vier Wasseratomen die Nitrile hervor. Saure Ammoniaksalze geben häufig unter denselben Verhältnissen mit Verlust von zwei Atomen Wasser zur Entstehung der Amidsäuren Veranlassung.

Im Widerspruch mit der gewöhnlichen Vorstellung, dass die organischen Körper in Folge ihrer Zersetzungen durch Wärme in kohlenstoffärmere Verbindungen zerfallen, beobachtet man häufig und besonders da, wo eine Substanz, die sich schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur zersetzt, hohen Hitzgraden ausgesetzt wird, dass dadurch Verbindungen erzeugt werden, deren Atom kohlenstoffreicher ist als das der zerlegten Substanz. Aus dem ölbildenden Gas, C_4H_4, z. B., wenn man es durch eine stark glühende Röhre treibt, entsteht nicht bloss Kohlenstoff und freier Wasserstoff, wie man vermuthen sollte, sondern gleichzeitig auch Benzol, $C_{12}H_6$, Naphtalin, $C_{20}H_8$, und andere Kohlenwasserstoffe, nämlich vorzugsweise solche Verbindungen, die selbst bei sehr hohen Hitzgraden unzersetzt flüchtig sind. Dieselben Körper gehen auch aus Essigsäure und anderen flüchtigen Substanzen hervor, wenn sie in Dampfform durch glühende Röhren getrieben werden.

Die frühere Annahme, dass beim Erhitzen solcher stickstoffhaltigen Substanzen, die den Stickstoff nicht schon in Form von Ammoniak oder Amid enthalten, derselbe stets als Stickgas oder Ammoniak (kohlensaures Ammoniak) entweiche, erleidet ebenfalls häufige Ausnahmen, da, wie man gegenwärtig weiss, die Destillationsproducte derselben häufig grosse Mengen stickstoffhaltiger organischer Basen, z. B. Anilin, Methylamin, enthalten (Theeröl, Thieröl u. a.).

Eintheilung der organischen Verbindungen.

Eine wissenschaftliche Eintheilung der organischen Verbindungen nach Art der unorganischen ist erst dann möglich, wenn wir eine genaue Kenntniss ihrer näheren Bestandtheile und der Art und Weise, wie diese mit einander verbunden sind, besitzen. Obgleich wir gegenwärtig von diesem Ziele noch weit entfernt sind, so gestattet doch die bisherige Erfahrung über die chemische Constitution einer nicht geringen Anzahl sehr

wichtiger organischer Körper, diese wenigstens in systematischer Reihenfolge zu behandeln. Von der grossen Zahl noch nicht genau gekannter Verbindungen steht zu erwarten, dass sie sich künftig jenen leicht werden anreihen lassen, und es wird daher in dem Maasse, als unsere Kenntnisse von der rationellen Zusammensetzung derselben zunehmen, das systematische Lehrgebäude der organischen Chemie allmälig sich erweiteren.

Hinsichtlich der Reihenfolge, in welcher die organischen Verbindungen in einem Lehrbuch der organischen Chemie abzuhandeln sind, lassen sich zwei verschiedene, einander entgegengesetzte Principe befolgen. Da die organische Natur fast ausschliesslich das Material zur Gewinnung der einzelnen chemischen Verbindungen liefert, Stärke, Zucker, Gummi u. s. w., so könnte es angemessen erscheinen, diese und ähnliche Substanzen, als die Quellen, aus denen die organische Chemie schöpft, an die Spitze zu stellen und darauf die Beschreibung der künstlich daraus gewonnenen Verbindungen folgen zu lassen. Eine solche Anordnung würde für ein Lehrbuch der physiologischen Chemie passend sein, aber abgesehen davon, dass sie ohne grosse Inconsequenzen überhaupt schwierig durchzuführen ist, den Anforderungen, welche man an ein Lehrbuch der organischen Chemie stellen muss, keineswegs entsprechen. Letzteres hat die Aufgabe, den Lernenden in die Wisseschaft einzuführen, und muss daher, wie dies von Lehrbüchern der verschiedenen Disciplinen überhaupt zu fordern ist, mit dem Einfachsten beginnen. Dass das allmälige Fortschreiten von diesem zu complicirteren Verhältnissen nicht immer ohne Anticipirung des Gegenstandes geschehen kann, liegt in der Natur des Stoffes, und ist hier ebenso wenig wie in einem Lehrbuch der unorganischen Chemie zu vermeiden.

Jenen Anforderungen wird, wie mir scheint, am besten dadurch genügt, dass man mit der Beschreibung der sogenannten Aetherradicale, den Homologen und Analogen des Wasserstoffs, beginnt, und jedem einzelnen, mag dasselbe im freiem Zustande bekannt oder noch hypothetischer Natur sein, die einfachen Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, den Haloiden, sowie mit Wasserstoff und Untersalpetersäure folgen lässt. An diese Körperclasse reiht sich am einfachsten diejenige, welche jene und ähnliche Radicale in gepaarter Verbindung mit Kohlenstoff (C_2) als neue gepaarte Radicale enthält, nämlich die Aldehyde, die fetten Säuren, die Benzoësäure, Acrylsäure und deren Homologe u. s. w.

Die Oxalsäure und deren Homologe, sowie die stickstofffreien Pflanzensäuren: Aepfelsäure, Weinsäure, Citronsäure, Milchsäure u. s. w., über deren chemische Constitution wir bis jetzt noch keine klare Vorstellungen haben, scheinen mir am zweckmässigsten jener Gruppe angereiht zu werden.

Diesen werden die Verbindungen der gepaarten Schwefel- (Selen- und Tellur-) Radicale, Methyldithionsäure, Naphtyldithionsäure u. s. w. folgen, dann die der gepaarten Stickstoff- (organische Ammoniakbasen) Phosphor-, Arsen- und Antimon-Radicale, und zuletzt diejenigen,

welche die Aetherradicale mit den eigentlichen Metallen in gepaarter Verbindung enthalten, Stannäthyl, Bismäthyl u. s. w.

Um die grosse Zahl der übrigen organischen Verbindungen von meist complicirter Zusammensetzung, deren chemische Natur uns noch so unbekannt ist, dass wir über ihre Constitution nicht einmal eine Vermuthung auszusprechen im Stande sind, wenigstens nach ihren allgemeinen äusseren Eigenschaften in einigem Zusammenhange abzuhandeln, kann man nicht umhin, die bisherige ganz unwissenschaftliche Eintheilung derselben in: indifferente Pflanzenstoffe, Farbstoffe, ätherische Oele, Harze, eiweissartige Stoffe, Gallenstoffe etc. beizubehalten. In dem Maasse als künftige Forschungen über die näheren Bestandtheile jener Körper und die Verbindungsweise derselben Licht verbreiten, wird obige Eintheilung aus den Lehrbüchern der Chemie mehr und mehr verschwinden. Schon jetzt sind viele Stoffe, die man noch vor kurzer Zeit unter der allgemeinen Rubrik „Aetherische Oele" abzuhandeln pflegte, Bittermandelöl, salicylige Säure, Gaulteriaöl u. s. w., derselben entrückt, da man theils ihre chemische Constitution, theils ihre nahen Beziehungen zu anderen bekannten Verbindungen erkannt hat.

Wenn im Nachfolgenden bei der Ordnung des Stoffes hier und da von der Reihenfolge abgewichen ist, welche als die einfachste und natürlichste erscheinen möchte, so ist dies meist aus Rücksicht auf die Bedürfnisse des Lernenden geschehen. Ich habe aus diesem Grunde den Methylverbindungen die des Aethyls voranstellen zu müssen geglaubt, da wir von letzteren viel umfassendere und gründlichere Kenntnisse besitzen, und sie deshalb am geeignetsten sind, alle anderen analogen Verbindungen gleichsam zu repräsentiren.

Specieller Theil der organischen Chemie.

I. Die Aetherradicale und ihre Verbindungen.

Mit dem Namen Aetherradicale pflegt man die grosse Zahl theils im freien Zustande bekannter, theils noch hypothetischer Kohlenwasserstoffe zu belegen, welche mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden ähnliche Verbindungen eingehen, wie der Wasserstoff, Verbindungen, welche meist einen ätherartigen Geruch verbreiten. Obgleich dieselben hinsichtlich ihrer physikalischen sowohl wie ihrer chemischen Eigenschaften von den correspondirenden Wasserstoffverbindungen oft beträchtlich abweichen, so stehen ihnen diese jedenfalls doch viel näher, als denen der Metalle, welchen der Wasserstoff in der unorganischen Chemie gleichwohl an die Seite gestellt zu werden pflegt.

Die Aetherradicale verdienen auch besonders deshalb als die Analoga des Wasserstoffs bezeichnet zu werden, weil ihre Verbindungen in Gasform dieselben Condensationsverhältnisse zeigen, wie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen.

Die Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor, Jod etc. sind meist indifferente, theils gasförmige, grösstentheils flüssige, im Wasser wenig lösliche, flüchtige Körper, welche sich im Allgemeinen viel schwieriger in ihre näheren Bestandtheile zerlegen lassen, als das Wasser, die Chlorwasserstoffsäure u. s. w., und auch den Austausch derselben gegen andere Elemente durch doppelte Zersetzung nicht so leicht gestatten.

Wie die Metalloxyde vereinigen sich die Oxyde der Aetherradicale mit Wasser zu Oxydhydraten, welche man mit dem allgemeinen Namen der Alkohole zu bezeichnen pflegt und in denen das Wasser sowohl durch Säuren wie durch Basen ersetzt werden kann. Im ersteren Falle entstehen die sogenannten zusammengesetzten Aether, salzartige Verbindungen, in denen die Oxyde der Aetherradicale die Rolle der Basis spielen (essigsaures Aethyloxyd); im anderen Falle ebenfalls Salze, worin die-

selben sich wie Säuren verhalten (Aethyloxyd-Kali). Auch verbinden sich die Oxyde der verschiedenen Aetherradicale unter einander zu indifferenten, gleichfalls salzartigen Körpern, die mit den Verbindungen der Metalloxyde unter sich (z. B. dem Bleioxyd-Kali) zu vergleichen sind. Doch entstehen weder diese, noch die Alkohole, direct durch Zusammenbringen ihrer näheren Bestandtheile, sondern nur durch doppelte Zersetzung unter Umständen, wo dieselben im *status nascens* zusammentreffen.

Von den Aetherradicalen sind bis jetzt verhältnissmässig erst wenige im freien Zustande gekannt. Ihre Abscheidung wird weniger durch starke Affinitäten, die zu überwinden wären, erschwert, als sie meist an der leichten Zersetzbarkeit derselben scheitert. Diejenigen, welche isolirt sind, besitzen eben so wenig, wie der freie Wasserstoff, hervorragende Verwandtschaft zu anderen Elementen. Sauerstoff und Chlor, mit denen sich der Wasserstoff, aber erst unter dem gleichzeitigen Einfluss anderer Agentien: Licht, Wärme und Electricität, vereinigt, wirken unter denselben Bedingungen auch auf die Aetherradicale ein. Doch entstehen hierbei nicht die dem Wasser und Chlorwasserstoff entsprechenden Oxyde und Chlorüre derselben, sondern neben anderen Zersetzungsproducten Wasser und Chlorwasserstoff selbst, da die stärkeren Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs und Chlors zu den einfachen Bestandtheilen der Aetherradicale unter jenen Verhältnissen die zu dem ganzen Atomcomplex überwiegen.

Von den Aetherradicalen haben wir zunächst die Analoga des Wasserstoffs, nämlich diejenigen, welche wir uns durch Verschmelzung von $(C_2H_2)_n$ mit H (s. S. 19) entstanden denken können (Methyl, Aethyl etc.), und dann die übrigen Analoga desselben zu betrachten, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel C_xH_y ausdrücken lässt, worin x stets eine gerade, y eine ungerade Zahl vorstellt. Dahin gehören das Vinyl, Phenyl, Naphtyl u. a.

Aus oben (S. 88) angeführtem Grunde soll statt des dem Wasserstoff hinsichtlich seiner Zusammensetzung am nächsten stehenden Methyls das Aethyl und seine einfacheren Verbindungen hier zunächst behandelt werden.

Aethyl.

Zusammensetzung: C_4H_5. Von Frankland entdeckt. — Das Aethyl ist ein farbloses, schwach ätherartig riechendes Gas, welches bei einer Temperatur von + 3° C. durch einen Druck von 2½ Atmosphären sich in eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit verwandelt, deren Siedepunkt ohngefähr bei — 22° C. liegt. Es ist im Wasser unlöslich, im Alkohol leicht löslich. 1 Vol. absoluter Alkohol absorbirt bei 14° C. und 745mm Druck 18 Volumina desselben. Wasser scheidet es aus dieser Lösung wieder aus. Einige Tropfen Wasser, der-

selben hinzugesetzt, bewirken anfangs eine milchige Trübung, worauf alsbald das aufgelöste Gas anfängt in Blasen zu entweichen.

Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 2,005 (2,046 Frankland). Er enthält demnach 2 Vol. Kohlendampf und 5 Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. Aethylgas condensirt:

2 Vol. Kohlendampf	1,660
5 Vol. Wasserstoff	0,345
1 Vol. Aethylgas	2,005.

Das Aethyl entsteht durch Einwirkung des Sonnenlichtes, oder von Zink bei erhöhter Temperatur, auf Aethyljodür (s. d.). Das Aethyljodür, $(C_4H_5)J$, ist eine farblose ätherartige Flüssigkeit, welche sich am Lichte bräunt in Folge der Abscheidung von Jod. Diese Zersetzung erfolgt besonders rasch, wenn das Aethyljodür von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird. Sie wird aber alsbald in demselben Maasse schwächer, als sich die Flüssigkeit mit freiem Jod sättigt. Wenn jedoch gleichzeitig ein Körper vorhanden ist, welcher, ohne auf das Aethyljodür selbst einzuwirken, das freiwerdende Jod bindet, so geht jene Zersetzung ohne Unterbrechung und bis zu Ende gleichmässig von Statten. Dies wird am einfachsten dadurch erreicht, dass man einige Tropfen Aethyljodür mittelst einer Pipette in einem mit Quecksilber gefüllten Ballon aufsteigen lässt, der in einem mit demselben Metalle gefüllten Gefässe umgekehrt ist, und darauf das Ganze dem Sonnenlichte aussetzt. Das Aethyl steigt in Gasblasen auf und verdrängt allmälig das Quecksilber, während das Jod sich mit diesem zu Jodquecksilber vereinigt. Das so erhaltene Gas ist indessen nicht reines Aethyl, sondern enthält immer eine nicht unbeträchtliche Menge, etwa 30 Procent, Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas beigemengt, welche durch partielle secundäre Zersetzung des Aethyls entstanden sind. Zwei Atome Aethyl enthalten nämlich dieselben Bestandtheile wie ein Atom Aethylwasserstoff *plus* ein Atom ölbildendes Gas:

$$\underbrace{2\,C_4H_5}_{\text{Aethyl}} = \underbrace{(C_4H_5)H}_{\text{Aethylwasserstoff}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{ölbildendes Gas.}}$$

Dieselbe Veränderung, welche Aethyljodür durch das Licht erleidet, bewirkt auch metallisches Zink, wenn beide in einem hermetisch verschlossenen Rohr einige Stunden lang einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt werden. Hierbei entsteht ausser Jodzink festes Aethylzink und freies Aethyl, welches sich dabei wie im anderen Falle theilweise in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas umsetzt. Frankland bedient sich einer starken, unten zugeschmolzenen Glasröhre, Fig. 1, von ohngefähr 1,3^{mm} Dicke, 10^{mm} Durchmesser und 12 Zoll Länge. Nachdem man fein granulirtes Zink durch das offene Ende eingebracht und die Röhre damit bis etwa zur Hälfte gefüllt hat, zieht man dieses Ende zur Dicke eines Strohhalms aus und lässt den unterhalb *b* liegenden Theil des ausgezogenen Stückes durch anhaltendes Darauf leiten der Flamme

einer Glasbläserlampe ohngefähr einen Zoll lang so stark zusammenfallen, bis derselbe zur Weite eines feinen Haarröhrchens verengt ist. (Dies erscheint deshalb nothwendig, damit das später in der Röhre stark comprimirte Gas beim Ausströmen nach dem Oeffnen der Spitze einen hinlänglichen Widerstand findet, um mit mässiger Geschwindigkeit zu entweichen.) Nachdem der oberhalb *b* befindliche ausgezogene Theil, wie die Figur zeigt, zweimal rechtwinklig gebogen ist, lässt man etwa 6 Gramme Aethyljodür durch die offene Spitze *a* in die Röhre einsaugen, verbindet alsdann dieses Ende mit einer Luftpumpe, evacuirt, bis das eingeschlossene Jodäthyl zu sieden beginnt, und schmilzt mit dem Löthrohr bei *b* ab. Die hermetisch verschlossene Röhre wird sodann zwei Stunden lang in einem Oelbade bei einer Temperatur von 150° C. erhalten. In Folge des starken Druckes, dem nach beendeter Einwirkung die eingeschlossenen Gase unterliegen, ist der grösste Theil des Aethyls zu einer Flüssigkeit condensirt, welche sich an der Stelle des zersetzten Aethyljodürs befindet und dem Volumen nach etwa die Hälfte von jenem beträgt. Beim Oeffnen der bei *b* zugeschmolzenen äussersten Spitze unter Wasser entweichen zuerst Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas in raschem Strome. Nach einiger Zeit beginnt das flüssige Aethyl zu sieden, und wenn man annehmen kann, dass durch das entweichende Aethylgas jene anderen Gase völlig ausgetrieben sind, fängt man das ferner austretende Gas über Quecksilber auf.

Fig. 1.



Das so erhaltene Aethylgas beträgt bei Anwendung der obigen Verhältnisse gegen 100 Cubikcentimeter und ist fast völlig rein. Etwa beigemengte kleine Spuren von noch unzersetzt gebliebenem Jodäthyl können durch rauchende Schwefelsäure entfernt werden, welche das Aethyl unverändert lässt. Ebenso wenig übt concentrirte Salpetersäure und Chromsäure eine Einwirkung darauf aus.

Ueberhaupt ist das Aethyl ein ziemlich indifferenter Körper, dem freien Wasserstoffgas ähnlich. Es vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur weder mit Sauerstoff, noch mit Jod und Schwefel, im Dunkeln auch mit Chlorgas nicht. Erst in höherer Temperatur bilden sich in Folge der grösseren Verwandtschaftskräfte jener Agentien zu den elementaren Bestandtheilen des Aethyls einfache Zersetzungsproducte desselben. Schwefel erzeugt dann Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Kohle; Sauerstoff, mit Aethylgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, erzeugt daraus Wasser, Kohlensäure und wahrscheinlich Grubengas. Chlor verbindet sich damit im zerstreuten Lichte bei Anwendung gleicher Volumina unter bedeutender Volumverminderung zu einer farb-

losen Flüssigkeit, die jedoch nicht Chloräthyl ist. Auch Brom übt unter dem Einflusse des Sonnenlichtes und gelinder Wärme eine Einwirkung aus, deren Natur noch nicht genauer erforscht ist.

Aethylverbindungen.

Da die verschiedenen Verbindungen des Aethyls fast ohne Ausnahme aus dem Alkohol entstehen, so wird es angemessen sein, mit der Beschreibung dieses Körpers zu beginnen.

Aethyloxydhydrat.

Syn. Aethylalkohol, Weinalkohol oder Alkohol.

Da die Oxydhydrate aller dem Aethyl analogon Radicale in ihrem chemischen Charakter eine auffallende Aehnlichkeit zeigen, so pflegt man sie von der zuerst gekannten Verbindung dieser Art, dem Aethylalkohol, Alkohole zu nennen. Man unterscheidet Methylalkohol, Propylalkohol, Amylalkohol etc. Unter Alkohol ohne weitere nähere Bezeichnung verstehen wir stets den Aethylalkohol.

Zusammensetzung: $C_4 H_5 O . HO$.

Der Alkohol ist eine wasserhelle, farblose, leicht bewegliche flüchtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, welche selbst durch die höchsten Kältegrade, die sich künstlich hervorbringen lassen, nicht hat zum Erstarren gebracht werden können. Er ist ein schlechter Leiter der Elektricität, siedet bei 78,4° C., und hat bei mittlerer Temperatur (+ 15° C.) ein specif. Gewicht von 0,7939, bei 0° C. von 0,8095. Seine specif. Wärme beträgt 0,615 (H. Kopp). Er ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Dabei findet gleichzeitig Wärmeentwickelung und Verdichtung Statt. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 1,591 (1,613 Gay-Lussac). Ein Volumen Alkoholdampf enthält demnach:

1 Vol. Kohlendampf . . .	0,830
3 Vol. Wasserstoff . . .	0,207
1/2 Vol. Sauerstoff	0,554
1 Vol. Alkoholgas . . .	1,591;

oder 1 Vol. Alkoholgas besteht aus 1/2 Vol. Aethyloxydgas und 1/2 Vol. Wassergas, ohne Condensation verbunden:

1/2 Vol. Aethyloxydgas . .	1,279
1/2 Vol. Wassergas	0,312
1 Vol. Alkoholgas	1,591.

Der Alkohol ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme, ohne zu russen. 1 Vol. Alkoholdampf erfordert zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas.

Der Alkohol findet sich in der organischen Natur nirgends fertig gebildet. Er hat bis jetzt nur auf einem Wege gewonnen werden kön-

nen, nämlich als Product der Zersetzung, welche Zucker in wässeriger Lösung durch Hefe erleidet. Er bildet sich neben Kohlensäure aus allen zuckerhaltigen Pflanzensäften, welche zugleich solche stickstoffhaltige Substanzen enthalten, die in Berührung mit der Luft durch beginnende Verwesung Hefe erzeugen. Der zuckerreiche Saft der Weintrauben, wenn er, aus diesen ausgepresst, bei mässiger Wärme an der Luft sich selbst überlassen wird, fängt an zu gähren; die Kohlensäure entweicht, und die Flüssigkeit wird in dem Maasse an Alkohol reicher, als sie an Süssigkeit abnimmt.

Der Zucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, enthält die Elemente von zwei Atomen Alkohol und vier Atomen Kohlensäure:

2 At. Alkohol . . .	$C_8 H_{12} O_4$
4 At. Kohlensäure .	$C_4 \quad O_8$
1 At. Zucker . . .	$C_{12} H_{12} O_{12}$,

ohne jedoch als eine chemische Verbindung beider angesehen werden zu dürfen. (Es ist eine Verbindung von 2 At. Kohlensäure und 1 At. Alkohol bekannt, die Aetherkohlensäure, welche die Zusammensetzung des Zuckers, aber keineswegs die Eigenschaften desselben besitzt.) Alles, was wir über die Wirkungsweise der Hefe wissen oder folgern dürfen, ist, dass dieselbe eine Störung in dem chemischen Gleichgewicht der näheren Bestandtheile des Zuckers verursacht, in Folge deren nicht bloss eine einfache Trennung derselben, sondern auch eine andere Gruppirung der elementaren Bestandtheile zu Kohlensäure und Alkohol erfolgt.

Von den beiden Zuckerarten, dem gewöhnlichen Rohrzucker und dem weniger süssen, schwierig krystallisirenden Traubenzucker oder Stärkezucker, ist letzterer besonders geneigt, Alkoholgährung zu erleiden. Da derselbe leicht und in grosser Menge aus dem Stärkemehl zu gewinnen ist, welches die Eigenschaft hat, im Wasser gelöst bei einer Temperatur von 60° C. durch das in der gekeimten Gerste enthaltene Ferment, Diastase genannt, in Traubenzucker sich zu verwandeln, so bildet die Stärke fast überall das Hauptmaterial zur Bereitung des Alkohols.

Die Einzelheiten der Umwandlung der Stärke in Zucker, und die dabei zu erfüllenden Bedingungen, sowie die Details der Alkoholgährung und Abscheidung des Alkohols aus den gegohrenen Flüssigkeiten werden später bei der Stärke und dem Zucker ausführlicher erörtert werden. Es möge genügen, hier zu bemerken, dass der Alkohol aus jenen abdestillirt wird, und da er flüchtiger ist als Wasser, sich besonders in dem zuerst übergehenden Destillat angehäuft findet. Es gelingt jedoch nie, auf diese Weise, nämlich durch einfache Destillation, reines Aethyloxydhydrat zu erhalten. Die Verwandtschaft desselben zum Wasser wird durch die Siedetemperatur nicht aufgehoben, so dass auch bei Anwendung der sehr complicirten Destillationsapparate der Spiritusfabriken im günstigsten Falle ein Alkohol erhalten wird, welcher noch 10 bis 15 Proc. Wasser enthält, ohngefähr einem Atom Wasser auf ein Atom Aethyloxydhydrat entsprechend.

Um dieses Wasser abzuscheiden, muss man chemisch wirkende Substanzen zu Hülfe nehmen, welche so starke Verwandtschaft zu Wasser besitzen, dass sie dasselbe dem Alkohol entziehen, ohne sich jedoch selbst mit diesem zu verbinden. Unter der grossen Zahl durch ihre Affinität zum Wasser ausgezeichneter Körper eignen sich nur wenige zu jenem Zweck. Die Schwefelsäure zersetzt den Alkohol, ist also ganz untauglich. Chlorcalcium, Kalihydrat und Aetzkalk entziehen zwar dem wässerigen Alkohol sein Wasser, verbinden sich aber gleichzeitig auch mit einem Theile Alkohol, welchen sie bei der Siedetemperatur desselben nicht wieder fahren lassen.

Am zweckmässigsten bedient man sich zur Entwässerung des verdünnten 80procentigen Alkohols der pulvrigen, stark erhitzten (nicht geschmolzenen) Pottasche oder des weissen, durch Erhitzen entwässerten, Kupfervitriols. Beide Salze, gleich ausgezeichnet durch ihre Neigung, Krystallwasser aufzunehmen, entziehen dem Alkohol das beigemengte Wasser desto rascher und vollständiger, je stärker derselbe bereits ist, wenn sie damit unter öfterem Umschütteln in einem verschlossenen Gefässe einige Zeit, etwa einen Tag lang, in Berührung bleiben. Man destillirt alsdann den entwässerten Alkohol entweder unmittelbar von jenen Salzen ab, oder besser, man giesst ihn zuvor von denselben klar ab in ein völlig getrocknetes Gefäss. Das zuerst übergehende Destillat (etwa $^{2}/_{3}$ vom Ganzen) ist wasserfreier, sogenannter absoluter Alkohol. Geringe Beimengungen von Wasser im Alkohol lassen sich dadurch leicht erkennen, dass ein solcher Alkohol, wenn er mit völlig weiss gebranntem Kupfervitriol in einem verschlossenen Gefäss zusammengestellt wird, denselben blau färbt. Absoluter Alkohol lässt denselben ungefärbt.

Beim Vermischen von Alkohol und Wasser findet Wärmeentbindung und zugleich Verdichtung Statt, so dass eine Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser ein grösseres specifisches Gewicht besitzt, als das mittlere specifische Gewicht beider beträgt. Die stärkste Verdichtung erfolgt beim Vermischen von 55 Vol. absolutem Alkohol und 45 Vol. Wasser, ein Verhältniss, welches ohngefähr 1 Atom des ersteren auf 6 Atome des letzteren entspricht. Statt 100 Vol. erhält man nur 96,2 Volumen. Die Mischung hat also eine Volumverminderung von 3,8 Procent erlitten.

Der gewöhnliche käufliche Alkohol ist mehr oder weniger wasserhaltig; man pflegt ihn dann Spiritus oder Weingeist zu nennen. Da der Werth des Spiritus mit dem Gehalt an Alkohol steigt, so ist es für den Käufer sowohl wie für den Verkäufer von grosser Wichtigkeit, schnell bestimmen zu können, wie viele Volumprocente Alkohol derselbe enthält. Hierzu bieten die verschiedenen specifischen Gewichte solcher Mischungen ein einfaches Mittel. Je niedriger das specifische Gewicht, desto reicher ist der Spiritus an Alkohol. Da beim Vermischen von Alkohol und Wasser Contraction eintritt, so lassen sich die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten von verschiedenem Alkoholgehalt nicht im Voraus berechnen.

Man hat sie durch den Versuch gefunden, nämlich verschiedene gemessene Volumina (99, 98 .... 1 Vol.) Alkohol jedesmal mit so viel Wasser verdünnt, dass die Mischungen denselben Raum erfüllen, den anfangs 100 Volumina des absoluten Alkohols einnahmen, und dann die specif. Gewichte der 99 verschiedenen Mischungen bei stets gleicher Temperatur bestimmt.

Diese Bestimmungen hat Tralles zu nachfolgender Tabelle zusammengestellt, deren erste Columne in ganzen Zahlen angiebt, wie viele Volumina absoluter Alkohol in 100 Volumen einer weingeistigen Flüssigkeit von dem in der zweiten Columne nebenstehenden specifischen Gewichte enthalten sind.

Tabelle über die Volumprocente Alkohol, welche im Weingeist von verschiedenen specif. Gewichten enthalten sind.
Temperatur: $15^{5}/_{8}{}^{0}$ C.

100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei $15^{5}/_{8}{}^{0}$ C.	100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol.	Specifisches Gewicht bei $15^{5}/_{8}{}^{0}$ C.	100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol	Specifisches Gewicht bei $15^{5}/_{8}{}^{0}$ C.
0	0,9991	34	0,9596	68	0,8941
1	0,9976	35	0,9583	69	0,8917
2	0,9961	36	0,9570	70	0,8892
3	0,9947	37	0,9556	71	0,8867
4	0,9933	38	0,9541	72	0,8842
5	0,9919	39	0,9526	73	0,8817
6	0,9906	40	0,9510	74	0.8791
7	0,9893	41	0,9494	75	0,8765
8	0,9881	42	0,9478	76	0,8739
9	0,9869	43	0,9461	77	0,8712
10	0,9857	44	0,9444	78	0,8685
11	0 9845	45	0,9427	79	0.8658
12	0,9834	46	0,9409	80	0,8631
13	0,9823	47	0,9391	81	0,8603
14	0,9812	48	0,9373	82	0,8575
15	0,9802	49	0,9354	83	0,8547
16	0,9791	50	0,9335	84	0,8518
17	0,9781	51	0,9315	85	0,8488
18	0,9771	52	0,9295	86	0,8458
19	0,9761	53	0,9275	87	0,8428
20	0,9751	54	0.9254	88	0,8397
21	0,9741	55	0,9234	89	0,8365
22	0,9731	56	0,9213	90	0,8332
23	0,9720	57	0,9192	91	0,8299
24	0,9710	58	0,9170	92	0,8265
25	0,9700	59	0,9148	93	0,8230
26	0,9689	60	0,9126	94	0,8194
27	0,9679	61	0,9104	95	0,8157
28	0,9668	62	0,9082	96	0,8118
29	0,9657	63	0,9059	97	0,8077
30	0,9646	64	0,9036	98	0,8034
31	0,9634	65	0,9013	99	0,7988
32	0 9622	66	0,8989	100	0,7939
33	0,9609	67	0,8965		

Bei jenen von Tralles ausgeführten Bestimmungen hatten die auf ihr specifisches Gewicht geprüften verschiedenen Mischungen stets die gleiche Temperatur von circa 15° C. Die Tabelle giebt daher den wahren Gehalt eines Weingeistes an Alkohol unmittelbar nur dann an, wenn derselbe bei der Bestimmung seines specifischen Gewichts die nämliche Temperatur von 15° besitzt. Ein Weingeist von 0,8488 specif. Gewicht bei 15°, der demnach 85 Volumprocente Alkohol enthält, würde bei einer niederen Temperatur gemessen, ein grösseres specif. Gewicht, z. B. bei + 5° C. 0,8606, zeigen, und man würde daher aus dem gefundenen Gewichte, wenn man ohne Berücksichtigung der Temperatur die Tabelle benutzt, den wahren Alkoholgehalt zu gering, nämlich nur 81 Procent finden. Umgekehrt besitzt ein Weingeist, welcher wärmer ist als + 15°, ein geringeres specifisches Gewicht als bei dieser Normaltemperatur und enthält deshalb weniger Alkohol, als die Tabelle für das gefundene Gewicht angiebt.

Es sind daher besondere Tabellen entworfen, welche den aus dem beobachteten specifischen Gewichte mit Hülfe jener Tabelle von Tralles abgeleiteten Alkoholgehalt eines Weingeistes auf den wahren Gehalt reduciren, wenn die Bestimmung des specifischen Gewichtes innerhalb der Temperaturgrenzen von 0° bis 30° ausgeführt ist. Statt solcher langer Reductionstabellen kann man folgende einfache und leicht zu merkende Regel in Anwendung bringen: Die Anzahl der Temperaturgrade, um welche der Spiritus bei der Prüfung wärmer oder kälter ist als + 15° C. wird mit $^4/_{10}$ multiplicirt, und der Quotient den gefundenen Alkoholprocenten hinzuaddirt, wenn der Spiritus kälter war als + 15°, dagegen von den gefundenen Alkoholprocenten abgezogen, wenn er wärmer war als — 15° C.

Ein Beispiel möge die Anwendung dieser Regel verdeutlichen. Gesetzt, man finde das specifische Gewicht eines Spiritus von 5° C. Wärme = 0,8603. Diesem Gewicht entspricht nach der obigen Tabelle von Tralles ein Alkoholgehalt von 81 Procent. Der wahre Alkoholgehalt ist aber grösser. Der Spiritus, dessen Temperatur bei der Bestimmung seines specifischen Gewichts nur 5° betrug, war um 10° (nämlich 15° — 5°) kälter als Spiritus von der Normaltemperatur (15° C.). Man hat deshalb jener Regel gemäss 10 mit $^4/_{10}$ zu multipliciren. Der Quotient, hier die Zahl 4, den gefundenen Alkoholprocenten (81°) hinzuaddirt, giebt diejenige Zahl, nämlich 85, welche den wirklichen Alkoholgehalt ausdrückt.

Das specifische Gewicht des Weingeistes bestimmt man in den gewöhnlichen Fällen, wo nicht gerade absolute Genauigkeit gefordert wird, schnell und ziemlich genau durch das Aräometer, welches für diesen speciellen Zweck so eingerichtet ist, dass man an seiner Scala anstatt der specifischen Gewichte gleich die Volumprocente des Alkoholgehaltes

der spirituösen Flüssigkeiten abliest. Es heisst dann Alkoholometer *). Neben jener Scala nach Tralles findet sich an den Alkoholometern meistens noch eine zweite nach Richter angebracht, welche den Alkoholgehalt der Flüssigkeiten in Gewichtsprocenten annähernd genau angiebt. Da indess der Spiritus gewöhnlich gemessen und nicht gewogen wird, so wird auch die Stärke desselben, d. h. die darin enthaltene Menge Alkohol meist immer den Volumen nach und zwar in Graden angegeben. Man nennt einen Spiritus 80gradig, wenn er 80 Volumprocent absoluten Alkohol enthält.

Die unter dem Namen Branntwein, rectificirter und höchst rectificirter Spiritus, in dem Handel vorkommenden Mischungen von Alkohol und Wasser unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Alkoholgehalt. Ersterer, gewöhnlich absichtlich gelblich gefärbt, enthält gegen 50 Procent, der rectificirte Spiritus 70 bis 80 Procent, der höchst rectificirte Spiritus gegen 90 Procent Alkohol. Cognac, Arrak, Rum und andere Spirituosen, die als geistige Getränke dienen, sind meist aus verschiedenen Materialien, Weintrebern, Reis u. a., gewonnene alkoholische Flüssigkeiten von der Stärke des Branntweins, die ihren eigenthümlichen aromatischen Geschmack kleinen Beimengungen von anderen Substanzen: Essigäther, Butteräther u. a. m., verdanken.

Die schlechteren Sorten des gewöhnlichen Branntweins, welche den sogenannten fuseligen Geschmack und Geruch besitzen, enthalten neben dem Aethylalkohol noch Amylalkohol (Fuselöl) in kleiner Menge, welcher sich bei der Alkoholgährung des Zuckers unter noch nicht genau ermittelten Umständen bald in grösserer, bald in geringerer Menge bildet. Man pflegt den Branntwein oder Spiritus durch Knochenkohle davon zu befreien, indem man ihn durch hohe Fässer laufen lässt, die mit dieser Substanz gefüllt sind.

Die geringsten Beimengungen von Fuselöl werden leicht auf die Weise erkannt, dass man einige Tropfen Spiritus in die flache Hand giesst und den Alkohol durch Reiben mit der anderen warmen Hand rasch verdunsten lässt. Das schwerer flüchtige Fuselöl, welches in der Hand zurückbleibt, ertheilt derselben vorübergehend seinen widrigen Geruch.

Die nicht destillirten gegohrenen Flüssigkeiten, Wein und Bier, sind bei Weitem ärmer an Alkohol. Der Alkoholgehalt der gewöhnlichen guten Weine variirt zwischen 8 und 12 Volumprocent. Nur die sogenannten schweren Weine, wie Madeira, Xeres, Portwein, enthalten mehr davon, bis zu 20 Procent. — In den stärkeren englischen Bieren, Ale und Porter, beträgt der Alkoholgehalt von 6 bis 9 Procent, in dem deutschen guten Lagerbier 3 bis 5 Procent.

---

*) Eine genaue Beschreibung des Alkoholometers findet sich im Lehrbuch der Chemie von Graham-Otto, zweite Auflage, Bd. I. S. 309.

Der Alkohol besitzt eine ausgezeichnete Verwandtschaft zum Wasser und absorbirt dasselbe fast mit derselben Begierde wie die Schwefelsäure aus der atmosphärischen Luft. Er muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Viele wasserhaltige Substanzen, mit denen er sich selbst nicht verbindet, werden von ihm ausgetrocknet; daher seine Anwendung zur Aufbewahrung anatomischer Präparate. Thierische Membrane schrumpfen darin zusammen. In Folge dieser Eigenschaft wirkt er, innerlich genommen, tödtlich. In verdünntem Zustande genossen wirkt er berauschend.

Der Alkohol absorbirt, wie das Wasser, viele Gase, namentlich Ammoniakgas, Salzsäure, Fluorbor in reichlicher Menge und unter bedeutender Wärmeentwicklung. Eine Mischung von 90grädigem Spiritus mit dem halben Volumen wässeriger Ammoniaklösung giebt den officinellen weinigen Salmiakgeist. Manche Gasarten, die von Wasser nicht oder wenig aufgenommen werden, lösen sich leicht in Alkohol, z. B. Cyan, Aethylgas, Vinylchlorür, Methylchlorür u. a. Auch Sauerstoff, Stickoxydul, ölbildendes Gas u. m. a. werden darin in grösserer Menge absorbirt, als vom Wasser.

Der Alkohol ist ferner ein vortreffliches Lösungsmittel für eine Menge fester oder flüssiger Stoffe, z. B. für Jod, die Alkalien und Schwefelalkalien (die Auflösung von geschmolzenem Kalihydrat in der sechsfachen Menge 90gradigem Spiritus bildet die Kalitinctur (*tinctura Kalina*) der Pharmacopoeen, wie überhaupt weingeistige Lösungen verschiedener unorganischer sowohl wie organischer Substanzen den Namen „Tincturen“ führen). Der Alkohol löst viele Salze, und verbindet sich mit einigen derselben, z. B. Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia, in festen stöchiometrischen Verhältnissen, ähnlich wie Wasser zu krystallisirbaren Verbindungen, welche man die Alkoholate nennt. Er löst ferner Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen, Aetherarten, die meisten Alkaloide und Säuren, in geringer Menge auch Phosphor $^1/_{240}$, und Schwefel $^1/_{200}$. Einige dieser Lösungen sind officinell, z. B. der Seifenspiritus, eine weingeistige Lösung von ölsaurem Natron, und Opodeldok, eine alkoholische Auflösung von gewöhnlicher Seife, mit Camphor, Salmiakgeist, Thymian- und Rosmarinöl versetzt, die beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt.

Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol verwendet man als Lack zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände in grosser Ausdehnung (vergl. Harze).

Manche Salze, die sich in Wasser leicht lösen, sind in Spiritus und besonders in absolutem Alkohol schwer löslich oder unlöslich. Dahin gehören Kochsalz, Chlorbarium, schwefelsaures Kali, kohlensaures Kali u. a.

Verwandlungen des Aethyloxydhydrats. — Das Aethyloxydhydrat erleidet unter dem Einflusse chemisch wirkender Stoffe sehr mannigfaltige Veränderungen und liefert eine Menge höchst interessanter Zersetzungsproducte.

Es wird durch freien Sauerstoff allein bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nicht verändert, aber unter Mitwirkung verschiedener Contactsubstanzen leicht zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt. Platinmohr auf ein mit Alkohol getränktes Papier geschüttet, erglüht und vermittelt dabei die chemische Vereinigung des Alkohols und des Sauerstoffs zu Essigsäure. Ebenso wirkt die blanke metallische Oberfläche eines Platinblechs in einer Atmosphäre, die Alkoholdämpfe und Luft enthält. Ein spiralförmig gewundener Platindraht, in dem Dochte einer kleinen brennenden Spirituslampe befestigt, fährt fort zu glühen, nachdem man die Alkoholflamme durch einen raschen kalten Luftstrom ausgelöscht hat, so lange noch Alkohol vorhanden ist. Die hierbei sich bildenden Producte der langsamen Verbrennung desselben sind ebenfalls Essigsäure und Aldehyd, letzteres durch seinen intensiven Geruch leicht zu erkennen. Dieser Art ist die Construction des Döbereiner'schen Glühlämpchens (Lampe ohne Flamme), welches indessen als schwaches Erleuchtungsmittel keine Anwendung finden kann, da der hierbei freiwerdende erstickende Dampf von Aldehyd den Aufenthalt in den Räumen, wo dasselbe brennt, nach kurzer Zeit unmöglich macht.

In verdünntem Zustande, als Branntwein, erleidet der Alkohol bei mässiger Wärme und unter Mitwirkung von Fermenten durch den Sauerstoff der Luft die, Essiggährung genannte, langsame Oxydation zu Essigsäure.

Chlorgas wird vom Alkohol mit grosser Begierde und unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt. Wenn dies im directen Sonnenlichte geschieht, so erfolgt, noch ehe der Alkohol vollkommen mit Chlorgas gesättigt ist, eine Entflammung. Im zerstreuten Lichte bewirkt das Chlor eine immer weiter fortschreitende Wasserstoffentziehung und es entstehen dabei unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäuregas, welches in Strömen entweicht, eine Menge verschiedener, theils primärer, theils secundärer Producte, Aldehyd, Aethylchlorid, Acetylchlorid, Essigsäure, Essigäther, gechlorter Essigäther und endlich Chloral. Viele dieser Körper finden sich in dem sogenannten schweren Salzäther, mit welchem Namen man die im Wasser untersinkende ätherartige Flüssigkeit belegt hat, die man erhält, wenn man die Einwirkung des Chlors vor der Bildung von Chloral unterbricht. Die Entstehung jener Verbindungen erhellt aus folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{C_4H_5O.HO}_{\text{Alkohol}} + 2\,Cl = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2\,HCl,$$

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 6\,Cl = \underbrace{C_4HCl_3O_2}_{\text{Chloral}} + 3\,HCl,$$

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,HO}_{\text{Alkohol}} + HCl = \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + 4\,Cl = \underbrace{C_4H_3Cl_3}_{\text{Acetylchlorid}} + 2\,HCl,$$

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2\,HO + 2\,Cl = \underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} + 2\,HCl,$$

$$\underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{C_4H_5O.HO}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O.C_4H_3O_3}_{\text{Essigäther}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigäther}} + 4\,Cl = \underbrace{C_4(H_3Cl_2)O\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{gechlorter Essigäther.}} + 2\,HCl.$$

Brom zeigt ein dem Chlor ganz ähnliches Verhalten gegen Alkohol. Das Endproduct seiner Einwirkung ist Bromal.

Die braune alkoholische Lösung von Jod verändert sich nach längerer Zeit, beim Erhitzen ziemlich rasch, in Jodwasserstoffsäure und Aethyljodür. Bei Gegenwart von freiem Aetzkali entsteht Jodkalium, kohlensaures Kali und Formyljodid, welches sich nachher auf Zusatz von Wasser abscheidet.

Mit Chlorkalk zerlegt sich der Alkohol beim gelinden Erwärmen in ähnlicher Weise in Chlorcalcium, kohlensauren Kalk und Formylchlorid (Chloroform).

Ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure, mit Alkohol versetzt, oxydirt denselben zu Essigsäure, Essigäther, Ameisensäure und Kohlensäure. — Eine Lösung von Chromsäure, oder ein Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure verwandelt ihn unter Bildung von Chromoxyd ebenfalls in Aldehyd, Essigsäure und Essigäther. Feste Chromsäure in Alkohol gebracht, bewirkt die Entflammung desselben.

Chlorwasserstoffgas, welches in der Kälte vom Alkohol in grosser Menge und ohne weitere chemische Zersetzung aufgenommen wird, zerlegt sich damit beim Erwärmen in Wasser und Aethylchlorür. Die gleichen Producte entstehen beim Erwärmen von Kochsalz mit einer Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure.

Salpetersäure und Alkohol zerlegen sich unter lebhafter Wärmeentwicklung in eine grosse Menge verschiedener Producte. Neben Aldehyd, Essigsäure, Essigäther, Ameisensäure u. a. bildet sich vorzugsweise salpetrigsaures Aethyloxyd

Der Dampf von wasserfreier Schwefelsäure wird in der Kälte leicht von absolutem Alkohol absorbirt, welcher sich damit chemisch vereinigt unter Bildung von sogenanntem Carbylsulfat, Isäthionsäure, schwefelsaurem Aethyloxyd und Aethyloxydschwefelsäure. — Schwefelsäurehydrat mit einem gleichen Gewicht Alkohol gemischt, verbindet sich damit unter stärker Wärmeentwicklung zu Aethyloxydschwefelsäure. In der Wärme, bei einer Temperatur von 140°, wirkt die Schwefelsäure in der Weise zersetzend auf den Alkohol, dass derselbe in Aethyloxyd und Wasser zerfällt. In noch höherer Temperatur, über 160°, erfolgt die Bildung von Wasser und ölbildendem Gas, zuletzt unter Schwärzung und gleichzeitiger Entbindung von schwefliger Säure.

Aehnlich wie die Schwefelsäure wirkt die Phosphorsäure auf Alkohol. In der Kälte entsteht Aethyloxyd-Phosphorsäure, in der Wärme Aethyloxyd.

Kalium und Natrium lösen sich in absolutem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung auf zu Aethyloxyd-Kali (oder - Natron).

Durch den galvanischen Strom erleidet der absolute Alkohol, da er ein schlechter Leiter ist, eine sehr schwache Zersetzung. Aber durch Aethyloxyd-Kali leitend gemacht, entbindet er am — Pol eine reichliche Menge reines Wasserstoffgas; am + Pol erfolgt keine Gasentwicklung, sondern der Sauerstoff vereinigt sich mit den Elementen des Alkohols zu Aldehyd, welches mit dem Kaliumoxyd sogenanntes Aldehydharz giebt.

In höherer Temperatur, z. B. wenn sein Dampf durch eine schwach glühende Röhre geleitet wird, zerfällt der Alkohol in Grubengas und Kohlensäure: $2(C_4H_6O_2) = 3(C_2H_4) + 2CO_2$, ohne Abscheidung von Kohle. Dieselbe Zersetzung erleidet offenbar der Alkohol beim Verbrennen an der Luft. Die hohe Verbrennungstemperatur bewirkt zunächst die Zerlegung des Alkoholdampfes in Kohlensäure und Grubengas, welches letztere dann mit der ihm eigenthümlichen nicht leuchtenden Flamme verbrennt.

Aethyloxyd.

Syn. Aether, Schwefeläther (*Aether sulfuricus*), Vitriolnaphta. Zusammensetzung: $(C_4H_5)O$.

Das Aethyloxyd ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, starkem ätherartigem Geruch und Geschmack. Es schwimmt auf Wasser, sein specif. Gewicht beträgt 0,736 (H. Kopp). Es siedet bei 35° C., verdunstet sehr rasch an der Luft und erzeugt dabei Kälte. Seine specif. Wärme ist gleich 0,517. Selbst bei — 100° C. bleibt es noch flüssig. Es lässt sich mit Alkohol und Holzgeist in jedem Verhältniss mischen; in Wasser ist es weniger leicht löslich. 9 Theile Wasser nehmen nur 1 Theil Aether auf, umgekehrt lösen 36 Theile Aether 1 Theil Wasser auf, so dass man beim Schütteln

von Wasser mit mehr Aether, als dasselbe aufzunehmen vermag, zwei Flüssigkeitsschichten bekommt, eine schwerere, aus ätherhaltigem Wasser bestehend, und eine leichtere, auf jener schwimmende, welche wasserhaltiger Aether ist.

Seine Dampfdichte ist 2,586 (Gay-Lussac). Ein Volumen Aetherdampf besteht aus 1 Vol. Aethylgas und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff, von $1^1/_2$ Vol. zu 1 Vol. condensirt:

2 Vol. Kohlendampf	=	1,660
5 Vol. Wasserstoff	=	0,345
1 Vol. Aethylgas	=	2,005
$^1/_2$ Vol. Sauerstoff	=	0,554
1 Vol. Aethyloxyd	=	2,559.

Der Aether besitzt demnach nicht nur eine dem Wasser analoge Zusammensetzung, sondern auch gleiche Condensation seiner gasförmigen Bestandtheile. Man könnte ihn als Wasser betrachten, worin der Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist.

Er ist sehr brennbar und in Folge seiner Flüchtigkeit äusserst leicht entzündlich. Er verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Da sein Gas an brennbaren Stoffen in einem Volumen zwei Volumina Kohlenstoff und fünf Volumina Wasserstoff enthält, so bedarf dasselbe ausser dem darin vorhandenen $^1/_2$ Vol. Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung noch sechs Volumina freien Sauerstoff.

Das Aethyloxyd, welches in chemischer Verbindung mit Wasser den Alkohol constituirt, wird leicht aus diesem durch den Einfluss solcher Körper gewonnen, welche grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzen, und deren Wirkungsweise daher als eine einfache Wasserentziehung betrachtet werden könnte, wenn nicht andere Umstände diese Zersetzung des Alkohols complicirter erscheinen liessen. Unter den verschiedenen Verbindungen, welche die Aetherbildung veranlassen, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorbor, Chlorzink, Zinnchlorür u. a., wird fast ausschliesslich erstere zur Darstellung des Aethers angewandt.

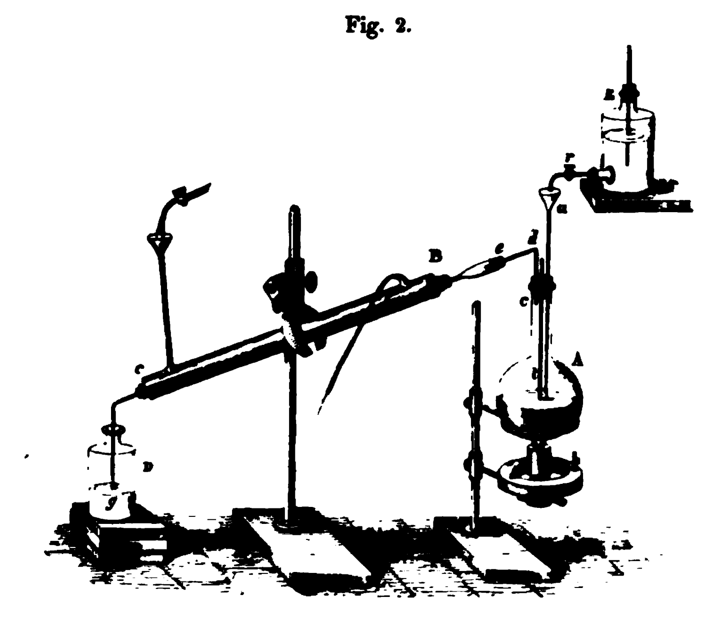
Man mischt 1 Thl. Spiritus und 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, oder besser 5 Thle. 90gradigen Alkohol und 9 Thle. Schwefelsäure auf die Weise, dass man jenen langsam auf die in einer flachen Schale befindliche Schwefelsäure giesst, ohne dass sich beide vermischen, und dann nach durcheinander rührt. Die heisse Mischung, welche jetzt ausser freier Schwefelsäure und Alkohol Aethyloxydschwefelsäure enthält, bringt man in einen Kolben, den man mit einem Kühlapparat verbindet, und erhitzt zum Kochen. Sie gelangt bei ohngefähr 140° C. ins volle Sieden, und es geht dann Aether, mit Wasser gemengt, in die Vorlage über, beide in demselben Verhältnisse, in welchem sie im Alkohol mit einander verbunden waren. In dem Maasse, als hierdurch die siedende Flüssigkeit an Alkohol ärmer wird, steigt der Siedepunkt. Hat derselbe etwa 160° erreicht, so fängt sie an sich zu bräunen, gleichzeitig wird schwe-

flige Säure frei und ein flüchtiger ölartiger Körper, das sogenannte Weinöl, geht über, welcher sich in der Vorlage unter der Aetherschicht ansammelt. Zuletzt tritt auch ölbildendes Gas auf.

Der jetzt schwarze, schwefelsäurereiche Rückstand besitzt noch immer die Fähigkeit, Alkohol in Aether und Wasser zu zerlegen. Nach dem Erkalten auf's Neue mit Alkohol vermischt und dann abermals zum Sieden erhitzt, entweicht bei 140° C. wiederum viel Aether.

Statt dieser zeitraubenden und umständlichen Operationen wendet man gegenwärtig folgendes von Boullay vorgeschlagene Verfahren zur Darstellung des Aethers an, welches in kürzester Zeit eine grosse Ausbeute gewährt. Dasselbe besteht darin, dass man in ein bei 140° siedendes Gemisch von 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure, 2 Thln. Wasser und 5 Thln. absolutem Alkohol (oder einfacher von 10 Thln. Schwefelsäure und 5 Thln. 85gradigem Spiritus) in dem Maasse, als Alkohol in Form von Aether und Wasser daraus abdestillirt, neuen Alkohol in dünnem Strahle wieder zufliessen lässt. Wenn hierbei die Siedetemperatur fortwährend innerhalb der Grenzen von 140 — 145° gehalten wird, so bleibt die Schwefelsäure selbst, oder vielmehr das Gemenge von Schwefelsäure und Aethyloxydschwefelsäure ziemlich unverändert, so dass mit einer verhältnissmässig geringen Menge Säure eine grosse Quantität Alkohol in Aether und Wasser zerlegt werden kann. Ein einfacher Apparat, dessen man sich zur Aetherbereitung nach jenem Princip im Kleinen bedienen kann, findet sich in Fig. 2 abgebildet. Die obige bei

Fig. 2.



140° siedende Aethermischung befindet sich in dem Kolben *A* über der

Flamme einer grossen Spirituslampe. Durch den die Mündung des Kolbens schliessenden dreifach durchbohrten Kork geht die unten offene, und bis unter die Flüssigkeit tauchende Trichterröhre *ab*, ferner ein Thermometer *t*, und die kurze in einem spitzen Winkel gebogene Gasleitungsröhre *cde*, deren äusseres Ende mit einem Kork in die oben erweiterte Glasröhre des Kühlapparates luftdicht eingesetzt ist. Wenn die Mischung im Kolben, auf dessen Boden zweckmässig vorher einige Platinstücke gebracht sind, um das Stossen beim Kochen zu vermeiden, eine kurze Zeit lang gekocht hat, und die Quecksilbersäule des Thermometers *t* anfängt über 140° zu steigen, so lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *r* aus aus dem höher stehenden Gefäss *E*, welches mit Alkohol gefüllt ist, letzteren tropfenweise in die Trichterröhre *ab* und durch diese in die siedende Säuremischung einfliessen. Der Zufluss muss so regulirt werden, dass die Siedetemperatur nicht unter 140° fällt, noch viel über 145° steigt. In die Vorlage *D* destillirt dann in continuirlichem Strahle eine Mischung von Aether und Wasser über. Gewöhnlich unterbricht man die Operation, nachdem man in die siedende Aethermischung ohngefähr noch sechsmal so viel Alkohol hat zufliessen lassen, als jene ursprünglich schon enthielt, weil die ätherbildende Kraft des Rückstandes allmälig abnimmt, und später zu viel unzersetzter Alkohol mit überdestilliren würde.

Das erhaltene Destillat sondert sich bei gut geleiteter Operation in zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere den grössten Theil des Aethers enthält. Ausser diesem und Wasser ist meist noch Alkohol, ein wenig Weinöl und etwas freie Säure übergegangen. Um daraus den Aether rein abzuscheiden, schüttelt man das rohe Destillat am zweckmässigsten mit einem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch und unterwirft das Ganze der fractionirten Destillation. Das zuerst Uebergehende, etwa $^1/_2$ vom rohen Aether betragend, ist fast reiner Aether. Um ihm ganz von Wasser und von etwa noch beigemengtem Alkohol zu befreien, schüttelt man ihn am besten zuerst mit trocknem kohlensauren Kali und dann noch mit Chlorcalcium, welches letztere den Alkohol zurückhält, und rectificirt. Das später Uebergehende, ein Gemenge von Aether mit Alkohol, wird mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt und destillirt. Aus dem ersten Theil dieses Destillats kann dann noch eine ziemliche Quantität reiner Aether gewonnen werden.

Man erhält auf diese Weise ohngefähr 40 bis 50 Procent vom Gewicht des verbrauchten Alkohols an Aether.

Wie schon oben bemerkt, besitzen Phosphorsäure und Arseniksäure ebenfalls die Eigenschaft, den Alkohol in Aether und Wasser zu zerlegen; doch ist die Ausbeute, welche sie gewähren, bei Weitem nicht so gross. Bei der Destillation einer Mischung von Alkohol und Chlorzink oder Zinnchlorür bildet sich neben Aether stets noch eine beträchtliche Quantität Aethylchlorür.

Fluorborgas, in absoluten Alkohol geleitet, wird in der Kälte in

reichlicher Menge davon absorbirt, ohne dass Aether erzeugt wird. Erst beim Erhitzen der sauren Flüssigkeit entweicht viel Aether. Im Rückstande bleibt Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure. Die Abscheidung des Aethers ist hier als Folge der Zersetzung anzusehen, welche das Fluorbor und das Hydratwasser des Alkohols auf einander ausüben, und an der das Aethyloxyd selbst unbetheiligt bleibt.

Eine sehr einfache Bildungsweise des Aethers, welche besonders in theoretischer Hinsicht von Interesse ist, hat unlängst Williamson beobachtet. Wenn man nämlich Aethyloxyd-Kali: $KO.C_4H_5O$, welches durch Auflösen von Kalium und absolutem Alkohol erhalten wird, mit Aethyljodür gelinde erwärmt, so zerlegen sich beide geradeauf in Aethyloxyd und Jodkalium:

$$\underbrace{KO.C_4H_5O}_{\text{Aethyloxyd-Kali}} + \underbrace{C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür}} = \underbrace{2C_4H_5O}_{\text{Aether}} + KJ.$$

Diese Entstehungsweise des Aethers in Verbindung mit der gleichzeitig von ihm gemachten Beobachtung, dass Aethyloxyd-Kali und Methyljodür sich in Jodkalium und eine Verbindung von Aethyloxyd mit Methyloxyd verwandeln, benutzt Williamson als Hauptargument für seine Ansichten sowohl über die chemische Constittuion des Aethers und Alkohols (s. S. 44), als auch über den Aetherbildungsprocess selbst, welche im folgenden Capitel ausführlicher erörtert werden sollen.

Theorie der Aetherbildung.

Wenige chemische Processe sind so sorgfältig studirt und haben so verschiedene Interpretationen erfahren, als die Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure in Aether. Die Wirkungsweise der Schwefelsäure scheint bei oberflächlicher Betrachtung eine ganz einfache zu sein, und aus der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser leicht zu erklären. In der That würde nichts im Wege stehen, den Aetherbildungsprocess so aufzufassen, dass die Affinität der mit Alkohol gemengten Schwefelsäure bei der Temperatur von + 140° die Affinität des Aethyloxyds zum Wasser überwiegt, in Folge dessen gewässerte Schwefelsäure und Aether entstehen, — wenn die Schwefelsäure hierbei das aus dem Alkohol abgeschiedene Wasser in chemischer Verbindung zurückhielte. Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass bei der Aetherbereitung Aethyloxyd und Wasser annähernd zu gleichen Atomen, nämlich in nahezu demselben Verhältniss gemengt überdestilliren, in welchem sie im Alkohol chemisch gebunden sind.

Es könnte daher scheinen, als ob die Schwefelsäure als Contactsubstanz auf den Alkohol zersetzend wirke, in ähnlicher Weise wie der Braunstein das Wasserstoffsuperoxyd oder wie die Hefe den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zerlegt, um so mehr, als wir wissen, dass nach Analogie der übrigen Contactsubstanzen eine kleine Quantität Schwefel-

säure eine unverhältnissmässig grosse Menge Alkohol in Aether und Wasser zu zerlegen vermag. In der That sind viele Chemiker dieser Ansicht, welche zuerst von Mitscherlich ausgesprochen und besonders von Berzelius vertheidigt wurde.

Es ist einleuchtend, dass hierdurch der Aetherbildungsprocess nicht erklärt, sondern nur mit anderen Erscheinungen in eine Kategorie gestellt wird, von denen man annimmt, dass sie Wirkungen einer noch unbekannten, der sogenannten katalytischen Kraft, und nicht der gewöhnlichen chemischen Affinitäten sind. Wir würden uns gleichwohl mit dieser Vorstellungsweise begnügen müssen, wenn die Unmöglichkeit vorläge, die Aetherbildung durch Schwefelsäure als das Resultat chemisch wirkender Kräfte aufzufassen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Die Umwandlung des Alkohols in Aether und Wasser lässt sich genügend erklären, wenn wir sie als eine ununterbrochene Reihenfolge weniger, beständig sich wiederholender chemischer Actionen betrachten.

Beim Vermischen von Alkohol mit Schwefelsäure erhält man nicht bloss ein gleichartiges Gemenge dieser beiden Verbindungen, sondern es bildet sich, wie schon oben S. 100 bemerkt, zugleich Aethyloxydschwefelsäure, eine Säure, welche aus 1 At. schwefelsaurem Aethyloxyd und 1 At. Schwefelsäurehydrat besteht $= HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + HO$. Diese hat die Eigenschaft, im concentrirten Zustande beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäurehydrat zu zerfallen

$$\underbrace{HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + HO}_{\text{Aethyloxydschwefelsäure}} = \underbrace{C_4H_5O}_{\text{Aether}} + 2\underbrace{(HO.SO_3)}_{\text{Schwefelsäurehydrat}},$$

während ihre verdünnte wässerige Lösung beim Kochen statt Aether Alkohol giebt, da hier das Aethyloxyd im *status nascens* die hinreichende Quantität Wasser vorfindet, um sich damit zu Aethyloxydhydrat zu vereinigen.

In der gewöhnlichen Aethermischung, welche Aethyloxydschwefelsäure, gewässerte Schwefelsäure und freien, von der Schwefelsäure lose gebundenen Alkohol enthält, beginnt beim Erwärmen auf 127° die Aetherbildung. Der Aether geht anfangs mit viel Alkohol gemengt über, dessen Menge aber in dem Maasse rasch abnimmt, als die Siedetemperatur steigt. Wenn dieselbe 140° erreicht hat, besteht das Destillat nur aus Aether und Wasser. Diese Vorgänge sind so zu erklären:

In einer verdünnten unter 127° siedenden Aethermischung findet nicht bloss das Schwefelsäurehydrat, welches durch Zersetzung der Aethyloxydschwefelsäure neben Aethyloxyd entsteht, eine hinreichende Menge an mehrfach gewässerte Schwefelsäure lose gebundenes Wasser vor, um sich damit zu verdünnen, sondern auch dem Aethyloxyd bleibt noch so viel davon übrig, dass es sich im Entstehungsmomente damit völlig in Aethyloxydhydrat verwandeln kann. Die bei 127° siedende concentrirte Aethermischung bietet dem frei werdenden Aether schon nicht mehr genug Wasser dar, so dass ein Theil desselben als solcher überdestillirt,

gemengt mit Alkohol und Wasser. In dem Maasse als die Flüssigkeit hierdurch immer concentrirter, nämlich wasserärmer und schwefelsäurereicher wird, steigt der Siedepunkt und vermindert sich die Alkoholbildung aus Aether, so dass bei 140° nur Aether und Wasser ohne Alkohol übergehen. Bei dieser Concentration giebt die freie mehrfach gewasserte Schwefelsäure an den Punkten, wo aus Aethyloxydschwefelsäure Aether und einfach Schwefelsäurehydrat frei werden, das loser gebundene Wasser ausschliesslich an letzteres ab, so dass ersteres an der Stelle, wo es gebildet wird, im *status nascens* nur mit concentrirterer Schwefelsäure in Berührung ist, der es kein Wasser zu entziehen vermag.

Wenn der so gebildete Aetherdampf durch die heisse verdünnte Schwefelsäure streicht, so wird von dieser an jenen eine gewisse Menge Wasser abgegegen, welches mit dem Aether in Dampfform übergeht, und sich in der Vorlage wieder condensirt. Die Entwickelung des Aethergases und die des Wasserdampfs sind daher zwei verschiedene Processe, die an verschiedenen Stellen im Gemisch vor sich gehen. Liebig, dem wir sehr gründliche Untersuchungen über diesen Aetherbildungsprocess verdanken, hat nachgewiesen, dass die Verdunstung des Wasserdampfs aus einer Säuremischung von gleicher Concentration und Temperatur auch in anderen Gasen stattfindet. Wenn man nämlich durch eine auf 140° erhitzte Mischung von 100 Thln. Schwefelsäurehydrat und 55 Thln. Wasser, deren Siedepunkt über 140° liegt, einen Luftstrom leitet, so nimmt derselbe eine Menge von Wasserdämpfen, in ähnlicher Weise wie der 140° heisse Aetherdampf, daraus fort.

Man darf als sicher annehmen, dass bei der continuirlichen Aetherbildung, welche erfolgt, wenn man in eine bei 140° siedende Aethermischung langsam Alkohol tropfen lässt, aus diesem und der freien heissen Schwefelsäure zuerst Aethyloxydschwefelsäure entsteht, die dann fast augenblicklich wieder in Aether und Schwefelsäurehydrat zerfällt. Hierbei bleibt jedoch schwierig zu erklären, dass die Aethyloxydschwefelsäure unter denselben Verhältnissen, wo sie sich zerlegt, auch soll erzeugt werden können.

Liebig nimmt an, dass die Temperatur, bei welcher sich Aethyloxydschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure bildet, nur wenige Grade niedriger sei, als diejenige, wobei ihre Zersetzung erfolgt; dadurch, dass der kalte, in die heisse Aethermischung gelangende Alkohol an der Stelle, wo er einfliesst, eine Abkühlung bewirkt, entstehe daselbst Aethyloxydschwefelsäure, die beim Vermischen mit der umgebenden heisseren Flüssigkeit sich dann gleich in Aether und Schwefelsäurehydrat zerlege. Mit dieser Erklärungsweise steht indessen die von Mitscherlich beobachtete Thatsache in Widerspruch, dass die continuirliche Aetherbildung auch dann erfolgt, wenn man in die bei 140° — 145° siedende Aethermischung den Alkohol in Dampfgestalt eintreten lässt. Durch die Verdichtung dieses Dampfes mit der heisseren Schwefelsäure

zu flüssiger Aethyloxydschwefelsäure kann keine Abkühlung, es muss vielmehr eine stärkere Erhitzung erfolgen.

Gmelin (in seinem Handbuch der Chemie, 4te Aufl. Bd. IV. S. 577) hebt den Umstand hervor, dass der Alkohol, wo er in die heisse gewässerte Schwefelsäure eintritt, im Ueberschuss einwirkt, und vermuthet, dass er vielleicht selbst bei 145° im Stande sei, das Wasser aus der umgebenden gewässerten Schwefelsäure theilweise zu verdrängen und Weinschwefelsäure zu bilden, welche sich dann in der übrigen Flüssigkeit, in der die gewässerte Schwefelsäure vorwaltet, wieder in Aether und Schwefelsäure zersetzt. „Bei diesen loseren und sich ungefähr das Gleichgewicht haltenden Affinitäten des Wassers und des Weingeistes zur Schwefelsäure," sagt Gmelin, „wäre Berthollet's Gesetz der Theilung der Schwefelsäure zwischen dem Wasser und dem Alkohol im Verhältnisse der chemischen Masse beider Stoffe, die am Orte des Eintritts des Alkoholdampfes stattfindet, zulässig, und es ist dieser Theorie ganz gemäss, dass ein Theil Alkohol unverbunden bleibt, daher, wie Mitscherlich gefunden hat, $^1/_3$ des zuströmenden Alkoholdampfes unverändert mit dem Aetherdampf entweicht. Ueberhaupt lässt sich kein bestimmter Hitzgrad festsetzen, bei welchem die Aethyloxydschwefelsäure unter allen Umständen zerfällt. Die concentrirte Säure für sich zersetzt sich schon beim schwachen Erhitzen. In dem Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und Alkohol zersetzen sich die ersten Mengen zwischen 127° und 160° C.; aber der in dem Rückstande mit starker Schwefelsäure vermischt bleibende Theil der Aethyloxydschwefelsäure erst bei noch stärkerem Erhitzen. Demnach scheint concentrirte Schwefelsäure die Zersetzung der Aethyloxydschwefelsäure durch Erhitzen zu erschweren, was auf eine Verbindung der beiden Säuren hindeuten möchte."

Die paradoxe Erscheinung, dass unter denselben Verhältnissen, wo die Aetherschwefelsäure Zersetzung erleidet, Aetherschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure gebildet wird, lässt sich also einfach als Folge der Massenwirkung erklären; sie steht dann in einer Linie mit der lange bekannten, nicht minder auffallenden Beobachtung, dass glühendes Eisen aus Wasserdämpfen Wasserstoffgas frei macht, unter Bildung von Eisenoxyd und dass umgekehrt glühendes Eisenoxyd mit Wasserstoff wieder Wasser erzeugt.

Die Aetherbildung aus Phosphorsäure und Arseniksäure ist der vorigen ganz analog, indem diese beiden Säuren mit Alkohol zuerst Aethyloxyd-Phosphorsäure und -Arseniksäure erzeugen, die sich in der Wärme ebenso verhalten, wie die Aetherschwefelsäure.

Die Zersetzung, welche der Alkohol beim Erhitzen durch Fluorbor erleidet, ist leicht aus dem Bestreben des letzteren zu erklären, sich mit dem Wasser des Aethyloxydhydrats in Borfluorwasserstoffsäure und Borsäure zu zerlegen, die hierbei erzeugt werden.

Chlorzink und Chlorzinn, welche den Alkohol beim Erhitzen eben-

falls in Aether verwandeln, besitzen bei gewöhnlicher Temperatur eine kaum geringere Verwandtschaft zum Alkohol wie zum Wasser und halten denselben auch über 100° hinaus fest gebunden. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt endlich eine Spaltung der näheren Bestandtheile des Alkohols in das flüchtigere Aethyloxyd und Wasser, welches von jenen Chloriden zurückgehalten wird.

Von den vielen anderen Theorien der Aetherbildung, welche zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Chemikern aufgestellt sind, möge hier noch eine unlängst von Williamson ausgesprochene Hypothese kurz erwähnt werden, welche zu den S. 49 besprochenen Ansichten desselben über die Constitution des Alkohols und des Aethers in unmittelbarer Beziehung steht. Um die Erscheinung zu erklären, dass die Aetherschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure unter denselben Verhältnissen erzeugt wird, wo sie sich wieder zerlegt, hat Williamson zu der Hypothese seine Zuflucht genommen, dass in einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure, zwischen den näheren Bestandtheilen derselben, dem Aethyl und Wasserstoff, ein continuirlicher Platzwechsel statt finde, und dass überhaupt in einem Aggregat von Molekülen einer Verbindung ein fortwährender Austausch der constituirenden Elemente vor sich gehe. Williamson sucht diese Ansicht durch folgendes Beispiel zu verdeutlichen, indem er sagt: „In einem Tropfen Salzsäure, von dem man sich vorstellen mag, dass er aus einer grossen Zahl von Molekülen von der Zusammensetzung HCl besteht, bleibt jedes Wasserstoffatom nicht in ruhiger Nebeneinanderlagerung neben den Chloratomen, mit denen es zuerst vereinigt war; im Gegentheil findet eine fortwährende Wechseln des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen Statt."

Williamson glaubt eine Bestätigung dieser Vorstellung in der bekannten Thatsache zu finden, dass schwefelsaures Kupferoxyd, mit Salzsäure gemischt, sich theilweise in Kupferchlorid und Schwefelsäure verwandelt.

Es ist nicht unschwer, die Unhaltbarkeit jener Hypothese darzuthun. Wenn nämlich in der wässerigen Salzsäure ein solcher stetiger Platzwechsel zwischen den einzelnen Wasserstoff- und Chloratomen statuirt wird, so müsste derselbe offenbar in gasförmiger Chlorwasserstoffsäure noch viel leichter von Statten gehen. Wenn wir aber von diesem Gas nicht annehmen sollen, dass darin jedes Wasserstoffatom ein Chloratom fest gebunden enthält, so möchte es schwer sein, anzugeben, wodurch sich ein Gemenge gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor von Chlorwasserstoffsäure unterscheidet.

Wenn ferner die Bewegung der Atome die Ursache ist, dass Aetherschwefelsäure und Alkohol die Atomgruppen C_4h_5 und h austauschen, wie Williamson bei seiner Auffassung von der chemischen Constitution der betreffenden Verbindungen durch folgende Gleichungen zu veranschaulichen sucht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4h_5\\h\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}SO_4}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}SO_4}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Aether}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}SO_4}_{\text{Schwefelsäure,}}$$

so bleibt es unerklärt, weshalb ein Gemenge von Alkohol und Aetherschwefelsäure keine freie Schwefelsäure enthält, und nicht nach Aether riecht, noch beim Uebergiessen mit Wasser Aether absondert. Ausserdem beweist die Thatsache, dass reine concentrirte Aetherschwefelsäure beim Erhitzen für sich in Schwefelsäure und Aether zerfällt, zur Genüge, dass es zur Aetherbildung aus jener Säure der Gegenwart von Alkohol durchaus nicht nothwendig bedarf.

Diese wenigen Betrachtungen genügen, um mit Gewissheit voraussagen zu können, dass die Hypothese von der Bewegung der Atome und des darauf fussenden Aetherbildungsprocesses eben so ephemerer Art sein wird, wie die schon oben beleuchtete Aether-, Alkohol- und Säuretheorie, welche mit jener im genauesten Zusammenhange steht, und die gleichwohl von vielen Chemikern gegenwärtig adoptirt worden ist. Aus diesem Grunde habe ich geglaubt, jene Hypothese hier etwas ausführlicher beleuchten zu müssen, als sie ihrem Werthe nach eigentlich verdient.

Der käufliche Aether ist selten rein, sondern enthält gewöhnlich noch etwas Alkohol und Wasser, welche Beimengungen jedoch in den meisten Fällen unerheblich sind. Der reine Aether muss vollkommen neutral sein, keinen fremdartigen Geruch und Geschmack besitzen und auf einem Schälchen bei gewöhnlicher Temperatur der Luft schnell verdampfen, ohne einen wässerigen nach Weinöl riechenden Rückstand zu hinterlassen. Ein in einer graduirten Röhre abgemessenes Volumen darf sich in nicht weniger als neun Volumen Wasser lösen. Ist nämlich der Aether alkoholhaltig, so löst er sich leichter im Wasser.

Der Aether ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, und wird sowohl äusserlich wie innerlich verwandt. Auch in Gasform fand derselbe vor einigen Jahren eine ausgedehnte Anwendung, in Folge seiner Eigenschaft, mit atmosphärischer Luft eingeathmet, vorübergehend die Nerventhätigkeit zu lähmen und Bewusstlosigkeit herbeizuführen. In neuerer Zeit ist er durch das kräftiger und weniger nachtheilig wirkende Chloroform verdrängt.

Wie schon oben erwähnt, ist der Aether mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Solche Gemenge besitzen gewöhnlich den Geruch und Geschmack des flüchtigeren Aethers. Mehrere dieser Mischungen, z. B. von

2 Thle. starkem Alkohol und 1 Thl. Aether führen den Namen Hoffmann'sche Tropfen (*Spiritus sulfurico aethereus; Liquor anodynus; Liquor anodynus mineralis Hoffmanni* der Pharmacopöen). Früher bereitete man dieses im Publicum in so grossem Ansehen stehende Arzneimittel durch Destillation von 2 Thln. Alkohol mit 1 Thl. Schwefelsäure; man erhält jedoch auf diese Weise nie ein Product von constanter Zusammensetzung.

Der Aether ist ein ausgezeichnetes Auflösungsmittel für eine Menge in Wasser unlöslicher Stoffe, deren viele auch von Alkohol schwieriger aufgenommen werden. Er löst in geringer Quantität den Phosphor auf. Eine solche Auflösung, welche durch wiederholtes Schütteln von gekörntem, trocknem Phosphor mit der 60fachen Menge wasserfreiem Aether bei Ausschluss des Lichtes erhalten wird, ist ein klares, farbloses, nach Aether und Phosphor riechendes Liquidum und unter dem Namen *Aether phosphoratus* officinell. Das Präparat ist der Zersetzung sehr unterworfen und färbt sich bald gelb. Beim Verdunsten des Aethers an der Luft schiesst daraus der Phosphor in kleinen Krystallen an.

Vom Aether wird auch Schwefel in geringer Menge gelöst; die farblose Flüssigkeit schmeckt und riecht nach Schwefelwasserstoff. Ferner Jod mit brauner und Brom mit hyacinthrother Farbe, beide in reichlicher Quantität; ausserdem viele unorganische Salze, namentlich Chloride, wie Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Platinchlorid u. s. w., verschiedene Säuren, auch die fetten Säuren, die Fette selbst, ätherische Oele und manche Harze.

Der Aether löst Ammoniakgas in grosser Menge, weniger leicht gasförmige Chlorwasserstoffsäure, von Cyangas sein fünffaches, von ölbildendem Gas ein, von Kohlensäuregas zwei Volumen. Mit flüssiger Kohlensäure ist er in jedem Verhältniss mischbar. Chlorgas wird zwar auch in sehr grosser Menge vom Aether absorbirt, aber nicht ohne chemische Zersetzung des letzteren.

Verwandlungen des Aethers. — Reiner Aether, mit atmosphärischer Luft in Berührung, nimmt allmälig eine saure Reaction an in Folge einer partiellen Oxydation. Er soll dann sein 15faches Volumen Stickgas gelöst enthalten. Rascher erfolgt die Oxydation bei einer Temperatur von 150°. Wenn man ihn auf einen porösen Stein von der angegebenen Temperatur tropfen lässt, so verdunstet er rasch mit Verbreitung eines bläulichen Scheins und eines die Augen stark afficirenden Geruchs nach Aldehyd. Auch im Contact mit metallischem Platin oxydirt sich der Aetherdampf bei gleichzeitiger Gegenwart von atmosphärischer Luft leicht und vollständig zu Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure. Die oben S. 100 besprochene Lampe ohne Flamme lässt sich daher eben so gut mit Aether wie mit Alkohol speisen.

Wird Aetherdampf durch eine glühende Röhre getrieben, so entstehen verschiedene Producte, je nachdem die Röhre mehr oder weniger stark erhitzt war. Bei schwächerer Hitze, etwa bei der Temperatur, welche eine Glasröhre erträgt, zerfällt er in Aldehyd, Wasser,

Grubengas, ölbildendes Gas und einen anderen Kohlenwasserstoff von noch unbekannter Natur. In höherer Temperatur tritt kein Aldehyd auf. sondern ausser Wasser ölbildendes Gas und seine Zersetzungsproducte, nämlich Kohle und Grubengas. Ausserdem bildet sich gewöhnlich noch etwas Kohlenoxydgas, Kohlensäure und ein theerartiges Oel, welches wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe von höherem Atomgewicht, Benzol, Naphtalin u. a. enthält. Die Eigenschaft des Aethers, durch Wärme nicht, wie der Alkohol, direct Grubengas, sondern zunächst ölbildendes zu erzeugen, welches dann durch gesteigerte Temperatur in Kohle und Grubengas zerfällt, ist die Ursache der Erscheinung, dass der Aether mit stark leuchtender, leicht russender Flamme verbrennt, während die Alkoholflamme nur wenig leuchtet. — Erhitzter Natronkalk zerlegt den Aetherdampf unter Bildung von kohlensaurem Natron geradeauf in Wasserstoff und Grubengas.

Wasserfreie Schwefelsäure wird vom Aether mit Leichtigkeit absorbirt, und es entsteht dabei einerseits schwefelsaures Aethyloxyd, andererseits Aethionsäure und Aethyloxydschwefelsäure. Auch concentrirtes Schwefelsäurehydrat nimmt in der Kälte ein gleiches Volumen Aether auf, welches durch Wasser wieder ausgeschieden wird. Beim Erwärmen vereinigen sich beide unter Bildung von Isäthionsäure.

Salpetersäure zersetzt den Aether beim Erwärmen unter Bildung von Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. — Salzsäuregas, welches in reichlicher Menge davon aufgenommen wird, soll beim Erhitzen der sauren Lösung damit Aethylchlorür erzeugen.

Chlorgas wirkt so energisch auf Aether ein, dass derselbe, wenn man ihn nicht stark abkühlt, sich damit entzündet unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Kohle. Das Chlor wird anfangs in grosser Menge absorbirt, wobei sich der Aether gelb färbt. Erst später, wenn es anfängt weniger leicht aufgenommen zu werden, beginnt eine reichliche Entwicklung von Salzsäuregas, die bald so stürmisch wird, dass die Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert werden würde, wenn man sie in diesem Zeitpunkt nicht mehrere Grade unter 0° C. abkühlte. Mit den Salzsäuredämpfen entweicht zugleich Aethylchlorür in deutlich nachweisbarer Menge. Sobald bei ununterbrochenem Einleiten von Chlor die Entwicklung jener beiden gasförmigen Producte nachlässt, muss die Flüssigkeit gelinde erwärmt, und die Temperatur allmälig so lange gesteigert werden, bis ihr Siedepunkt 100° zu überschreiten beginnt, und das Chlor zuletzt ganz unverändert hindurchgeht.

Der Aether ist alsdann in eine schwere ölartige Substanz verwandelt, die zum grössten Theile aus sogenanntem zweifach gechlorten Aethyloxyd, $C_4(H_3Cl_2)O$, besteht, mit Chloral gemengt (Malaguti). Dieses zweifach gechlorte Aethyloxyd gehört, wie sein chemisches Verhalten ausweist, nicht mehr der Aethylreihe an, sondern ist eine Verbindung des Acetyls, nämlich Acetyloxybichlorid, $(C_2H_3)^\frown C_2OCl_2$. Die ge-

nauere Beschreibung dieses Körpers wird daher später unter den Acetylverbindungen Platz finden müssen.

Der, wie bemerkt, gleichzeitig erfolgenden Bildung kleiner Mengen von Chloral geht ohne Zweifel die Erzeugung von Aldehyd vorauf. Da in der ersten Periode der Einwirkung des Chlors auf Aether unter den gasförmigen Producten Aethylchlorür auftritt, und dasselbe offenbar aus Aether und Chlorwasserstoffsäure entsteht, so muss nothwendig eine dem Chloräthyl entsprechende Menge Wasser gebildet werden, welches jedoch unter den Zersetzungsproducten als solches nicht hat nachgewiesen werden können. Malaguti hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass dies Wasser sogleich mit einem anderen, zuvor schon gebildeten Substitutionsproduct des Aethers, nämlich dem hypothetischen, sogenannten Halbchloräther, einfach gechlortes Aethyloxyd: $C_4(H_4Cl)O$, in chemische Wechselwirkung tritt, woraus dann Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure resultiren; eine Zersetzung, die leicht zu erklären ist, wenn man den Halbchloräther als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Chlorwasserstoff $= (C_2H_3)^\frown C_2O; HCl$ betrachtet, nämlich:

$$\underbrace{(C_2H_3)^\frown C_2O; HCl}_{\text{Halbchloräther}} + HO = \underbrace{HO.(C_2H_3)^\frown C_2O}_{\text{Aldehyd}} + HCl.$$

Die Bildung jener verschiedenen Producte, welche aus dem Aethyloxyd durch die Einwirkung des Chlors im zerstreuten Lichte neben dem Hauptproduct, dem zweifach gechlorten Aether, entstehen, erhält durch folgende Gleichungen eine einfache Interpretation:

$$\underbrace{(C_4H_5)O}_{\text{Aether}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{(C_2H_3)^\frown C_2O; HCl}_{\text{Halbchloräther}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}}$$

$$\underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{(C_4H_5)O}_{\text{Aether}} = \underbrace{(C_4H_5)Cl}_{\text{Chloräthyl}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{HO}_{\text{Wasser}} + \underbrace{(C_2H_3)^\frown C_2O; HCl}_{\text{Halbchloräther}} = \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{HO.(C_2H_3)^\frown C_2O}_{\text{Aldehyd}}$$

$$\underbrace{HO.(C_2H_3)^\frown C_2O}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{3\,HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{HO.(C_2Cl_3)^\frown C_2O}_{\text{Chloral.}}$$

Die Action des Chlors, welches im zerstreuten Lichte und unter Mitwirkung von Wärme nur zwei Atome Wasserstoff im Aethyloxyd eliminirt, schreitet im directen Sonnenlicht noch weiter fort, so dass zuletzt eine Verbindung hinterbleibt, die ihrer Zusammensetzung nach als Aethyloxyd betrachtet werden könnte, worin alle fünf Wasserstoffatome durch eben so viele Chloratome ersetzt sind $= C_4Cl_5O$. Diese Verbindung ist aber als Substitutionsproduct des voraufgehenden Acetyloxybichlorids $(C_2H_3)^\frown C_2OCl_2$ anzusehen, und giebt sich auch durch ihr chemisches Verhalten als ein Glied der Acetylreihe, nämlich als Trichloracetyloxybichlorid kund, weshalb wir sie erst später unter den Acetylverbindungen näher betrachten werden.

Brom übt auf Aether eine ähnliche, jedoch nicht so energische Zersetzung aus, als das Chlor. Die anfangs hyacinthrothe Auflösung des Broms in Aether wird nach einiger Zeit farblos unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, Aethylbromür und Bromal. Ob hierbei auch ein zweifach bromirtes Aethyloxyd (Acetyloxybibromid) entsteht, ist ungewiss.

Verbindungen des Aethyloxyds.

Das Aethyloxyd ist ähnlich dem Wasser bald elektropositiver, bald negativer Bestandtheil seiner Verbindungen. In den zusammengesetzten Aetherarten, den Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit Aethyloxyd, spielt es die Rolle der Basis, in dem Aethyloxyd-Kali die Rolle einer Säure.

Man nahm bis vor Kurzem an, dass das Aethyloxyd im freien Zustande der basischen Eigenschaften, mit denen es in den zusammengesetzten Aetherarten fungirt, gänzlich entbehre. Der Umstand, dass es früher nicht gelang, den Aether direct mit Säuren zu vereinigen, veranlasste Berzelius sogar zu der Annahme, es sei der Aether nicht identisch mit dem Aethyloxyd der Aethyloxydverbindungen, sondern eine isomerische Modification desselben. Vor einigen Jahren hat jedoch Wetherill entdeckt, dass wasserfreie Schwefelsäure mit reinem Aether sich unmittelbar zu schwefelsaurem Aethyloxyd vereinigt, und noch ganz vor Kurzem ist von Berthelot die interessante Entdeckung gemacht, dass benzoësaures, buttersaures und palmitinsaures Aethyloxyd sich ebenfalls aus dem Aether erzeugen, wenn derselbe mit den betreffenden Säuren in hermetisch verschlossenen Röhren auf 360° bis 400° erhitzt wird. Hieraus erhellt, dass der Aether allerdings basische Eigenschaften äussert, sobald er unter günstigen Bedingungen der Einwirkung von Säuren dargeboten wird. Dass derselbe bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Wärme gegen die meisten Säuren keine Verwandtschaftskräfte zeigt, mag vorzüglich wohl darin seinen Grund haben, dass er sich mit denselben nicht mischt.

Zu den Verbindungen, in welchen das Aethyloxyd den elektronegativen Bestandtheil ausmacht, gehört muthmaasslich das bereits beschriebene Aethyloxydhydrat, ferner das Aethyloxyd-Kali und -Natron.

Aethyloxyd-Kali.

Syn.: Kaliumäthylat. Zusammensetzung: $KO.(C_4H_5)O$.

Diese, dem Kaliumoxydhydrat vergleichbare Verbindung, in welcher das Aethyloxyd die Rolle des Hydratwassers zu spielen scheint, lässt sich nicht direct aus Aethyloxyd und Kaliumoxyd oder Kaliumoxydhydrat gewinnen. Sie entsteht aber leicht durch Auflösen von Kalium in absolutem Alkohol. Wirft man Kaliumkugeln, welche zuvor durch Abpressen zwischen Fliesspapier und momentanes Eintauchen in Alkohol von dem

adhärirenden Steinöl befreit sind, nach einander in ein Gefäss, welches zu drei Viertel mit absolutem Alkohol gefüllt ist und von aussen anfangs abgekühlt werden muss, so findet auf Kosten des Hydratwassers vom Alkohol eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas Statt, welches sich nicht entzündet, wenn das Gefäss unvollkommen geschlossen gehalten wird, und man erhält eine stark alkalisch reagirende dickliche Flüssigkeit, welche zuletzt auch beim gelinden Erwärmen nur schwierig noch mehr Kalium auflöst. Sie erstarrt dann nach dem Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse von Aethyloxyd-Kali, welche im Vacuum über Schwefelsäure von dem adhärirenden unzersetzten Alkohol leicht befreit werden kann.

Das Aethyloxyd-Kali hält sich in geschlossenen Gefässen und auch beim mässigen Erwärmen unverändert. Bei einer den Kochpunkt des Alkohols übersteigenden Temperatur bräunt es sich, wie es scheint unter Bildung von Aldehydharz, wahrscheinlich in Folge von Sauerstoffabsorption aus der Luft. Durch Wasser wird es zerlegt in Kalihydrat und Alkohol.

Es ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung verschiedener Aethyloxydverbindungen, die zum Theil auf einem anderen Wege noch nicht haben hervorgebracht werden können.

Wie schon oben S. 106 erwähnt, erhält man durch Erhitzen von Aethyloxyd-Kali mit Jodäthyl Aether und Jodkalium. Auf gleiche Weise entstehen durch Zersetzung des Aethyloxyd-Kali mit den Jodüren anderer Aetherradicale den zusammengesetzten Aetherarten analoge Verbindungen, z. B. aus Aethyloxyd-Kali und Jodmethyl das Aethyloxyd-Methyloxyd $(C_4H_5)O.(C_2H_3)O$; ebenso das Aethyloxyd-Amyloxyd u. a.

Ob die Flüssigkeit, welche man durch Auflösen von geschmolzenem Kalihydrat in absolutem Alkohol erhält, Aethyloxyd-Kali enthält, ist ungewiss und nicht wahrscheinlich.

Ein Aethyloxyd-Natron von sehr ähnlichen Eigenschaften, wie die Kaliverbindung, entsteht durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol. Es ist ebenfalls krystallisirbar und erleidet durch die Jodüre der Aetherradicale die nämliche Metamorphose.

Trotz der grossen Verwandtschaft des Baryumoxyds zum Wasser gelingt es nicht, dem Alkohol durch jenes sein Hydratwasser zu entziehen. Ein Aethyloxyd-Baryt ist, wie die Verbindungen von Aethyloxyd mit anderen Metalloxyden, noch unbekannt.

Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerstoffsäuren.

Das Aethyloxyd vereinigt sich theils direct, theils indirect mit den Sauerstoffsäuren und erzeugt damit neutrale salzartige Verbindungen, sogenannte zusammengesetzte Aetherarten. Sie sind mit Wasser nicht oder wenig mischbar, meist flüssige flüchtige Körper von ätherartigem Geruch, und unterscheiden sich demnach hinsichtlich dieser physika-

lischen Eigenschaften sehr auffallend von den unorganischen Sauerstoffsalzen. Auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen sie sich von diesen in mehrfacher Hinsicht verschieden, namentlich darin, dass sie den Austausch ihrer Säuren gegen andere stärkere Säuren nicht gestatten; z. B. kohlensaures oder essigsaures Aethyloxyd gehen durch Behandlung mit Schwefelsäure nicht in schwefelsaures Aethyloxyd über. Die zusammengesetzten Aetherarten scheinen demnach die Base und Säuren viel inniger verbunden zu enthalten, wie die gewöhnlichen Salze; denn auch die Base, das Aethyloxyd, lässt sich nicht so leicht wie die Basen der normalen Salze durch andere stärkere Basen ausscheiden. Die vorhin genannten Aetherarten können bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit mit concentrirter wässeriger Kalilauge in Berührung sein, ohne kohlensaures oder essigsaures Kali zu geben. Hierbei ist allerdings der Umstand zu berücksichtigen, dass die meisten zusammengesetzten Aether sich mit wässeriger Kalilauge nicht mischen; allein auch die gemengten kalten alkoholischen Lösungen beider bleiben ohne Einwirkung auf einander. Erst beim Kochen erfolgt Zersetzung, indem das Aethyloxyd sich in Form von Aethyloxydhydrat, Alkohol ausscheidet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und abdestillirt werden kann; im Rückstande findet sich das Kalisalz derjenigen Säure, welche mit dem Aethyloxyd zuvor verbunden war.

Dieses Verhalten ist es vorzüglich, welches uns berechtigt, die zusammengesetzten Aetherarten trotz ihrer mehrfach abweichenden Eigenschaften den unorganischen Sauerstoffsalzen anzureihen. Der früher gegen diese Annahme hin und wieder erhobene Einwand, dass sie sich nicht wie jene aus ihren näheren Bestandtheilen, nämlich Aethyloxyd und den Säuren, direct erzeugen liessen, ist durch die oben (S. 115) erwähnten neuesten Beobachtungen von Berthelot beseitigt.

Gewöhnlich dient der Alkohol als Material zur Darstellung der zusammengesetzten Aetherarten, und zwar erhält man dieselben daraus theils unmittelbar durch blosses Erhitzen mit denjenigen Säuren, welche ätherificirt werden sollen, für sich oder bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäure, welche wahrscheinlich durch Bildung von Aethyloxydschwefelsäure den Process unterstützt, theils durch Sättigen der alkoholischen Säurelösungen mit Salzsäuregas, theils durch trockne Destillation eines Gemenges von äthyloxydschwefelsaurem Salz mit einem Salz der zu ätherificirenden Säure.

Ausser den neutralen zusammengesetzten Aetherarten existirt noch eine zweite Classe von Aethyloxydverbindungen, die Aethersäuren, welche, wie schon dieser Name ausdrückt, saure Eigenschaften besitzen, und die sich als Verbindungen einer zusammengesetzten Aetherart mit dem Hydrat der nämlichen Säure, welche in jener vorhanden ist, betrachten lassen. Als Prototyp dieser Körperclasse möge die zuerst bekannt gewordene und am sorgfältigsten untersuchte Aethyloxydschwefelsäure, $HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$ gelten. In dieser und ähnlichen Säuren

kann das basische Wasseratom der Säure durch Metalloxyde ersetzt werden, und man erhält dadurch neutrale Salze, wahre Doppelsalze, in jenem Falle von schwefelsaurem Aethyloxyd und schwefelsaurem Metalloxyd, worin sich das Metalloxyd durch doppelte Zersetzung eben so leicht wie in den gewöhnlichen unorganischen Sauerstoffsalzen gegen ein anderes austauschen lässt. Nicht so leicht gelingt es, auch das Aethyloxyd durch ein Metalloxyd zu substituirten. Aethyloxydschwefelsaures Kali z. B. erträgt anhaltendes Kochen mit Kalilauge, ohne, wie man vermuthen sollte, in schwefelsaures Kali und Alkohol zu zerfallen.

Die Aethersäuren zeigen darin eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den neutralen zusammengesetzten Aetherarten, dass sie den Austausch der Säure gegen eine andere durch doppelte Zersetzung eben so wenig gestatten. Obgleich sie im Allgemeinen im freien Zustande und namentlich in verdünnter Lösung sehr unbeständig sind, einige derselben sogar in dem Grade, dass es nicht gelingt, sie ohne weitere Zersetzung aus ihren Salzen abzuscheiden, so enthalten sie doch die einfachen Säureatome in so eigenthümlicher Verbindungsweise, dass letztere darin durch die gewöhnlichen Agentien nicht mehr angezeigt werden. Die Aethyloxydschwefelsäure z. B. giebt auf Zusatz von Chlorbaryum oder von Bleisalzen keine Fällung von schwefelsaurem Baryt oder Bleioxyd. — Die Aethersäuren bilden fast ohne Ausnahme im Wasser lösliche, zum Theil leicht krystallisirbare Salze.

Nicht alle Säuren scheinen fähig zu sein, Aethersäuren zu bilden, sondern vorzugsweise nur diejenigen, welche besondere Neigung haben, saure Salze zu bilden, und die deshalb von vielen Chemikern für zweibasisch gehalten werden, indem sie das Atomgewicht derselben doppelt so hoch annehmen, als gewöhnlich geschieht. Zu diesen Säuren gehören die Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure und andere.

Ueber die chemische Constitution der Aethersäuren und ihrer Salze sind die Ansichten der Chemiker getheilt. Diejenigen, welche die eben genannten Säuren als zweibasische ansehen, betrachten die äthersauren Salze als einfache neutrale Salze, worin das eine Basisatom Aethyloxyd, das zweite ein Metalloxyd ist. Nach der gewöhnlicheren Vorstellungsweise, nämlich derer, welche die Schwefelsäure, Kohlensäure u. s. w. für einbasische Säuren halten, sind die äthersauren Salze Doppelsalze, so das ätherschwefelsaure Kali, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Aethyloxyd und schwefelsaurem Kali, $KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$, worin das Kali durch andere Basen substituirbar ist. Der ersten Auffassung entsprechend würde die rationelle Zusammensetzung des genannten Salzes durch die Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\}S_2O_6$ auszudrücken sein. Ich gebe der anderen, als der einfacheren Betrachtungsweise, den Vorzug, um so mehr, da bis jetzt überhaupt kein Grund zur Annahme vorliegt, dass die Schwefelsäure u. a. eine zweibasische Säure sei.

Schwefelsaures Aethyloxyd.

Syn. Schwefelsäureäther. Von Wetherill entdeckt. — Zusammensetzung: $C_4H_5O.SO_3$. Das schwefelsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von scharfem, brennendem Geschmack und dem Pfeffermünzöl ähnlichem Geruch, schwerer als Wasser, damit nicht mischbar; doch wird es, namentlich in der Wärme, leicht davon zersetzt. Mit Aether und Alkohol mischt es sich in jedem Verhältnisse. Auf Papier bewirkt es einen nach einiger Zeit wieder verschwindenden Fettflecken. Sein specif. Gewicht beträgt 1,120. Der Siedepunkt scheint über 140° C. zu liegen. Es ist schwer, diesen Körper unzersetzt zu destilliren. Wenn man denselben in einer flachen Retorte in einem Strome von Kohlensäure erhitzt, so geht ein kleiner Theil zwischen 110° — 120° in farblosen Oeltropfen über. Sobald die Temperatur auf 130° — 140° gesteigert wird, tritt Zersetzung ein, die Flüssigkeit schwärzt sich, und schweflige Säure nebst Alkoholdämpfen, später auch ölbildendes Gas werden frei. Es ist möglich, dass der Aether aus einer zweischenkligen, an beiden Enden zu einer Kugel erweiterten Glasröhre, die zuvor evacuirt und dann hermetisch verschlossen ist, bei niederer Temperatur, etwa bei 100°, ohne Zersetzung destillirt werden kann.

Das schwefelsaure Aethyloxyd bildet sich direct aus seinen näheren Bestandtheilen, nämlich durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreien Aether, ebenfalls auch auf absoluten Alkohol. Man leitet den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure, wie man sie durch gelindes Erhitzen von Nordhäuser Vitriolöl erhält, in einen mit Kältemischung umgebenen Kolben, der reinen Aether enthält. In dem Maasse, als dieser sich mit Schwefelsäure sättigt, verdickt sich derselbe und erlangt zuletzt Syrupsconsistenz. Die Masse wird dann mit dem gleichen Volumen Aether und dem vierfachen Volumen Wasser geschüttelt, worauf zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, eine obere, welche das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd in Aether gelöst enthält, und eine saure schwerere, aus wässeriger Schwefelsäure, schwefliger Säure, Aethionsäure und Aetherschwefelsäure bestehend. Die obere Schicht wird zur Entfernung der schwefligen Säure zuerst mit Kalkmilch geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, filtrirt und destillirt. Der Aether geht hierbei über und lässt das schwefelsaure Aethyloxyd in der Retorte zurück. Ausser einer Spur von Aether enthält dasselbe dann noch etwas Säure beigemengt, von der Zersetzung eines kleinen Theils des schwefelsauren Aethyloxyds herrührend, welche durch das von dem Aether aufgelöste Wasser beim Erwärmen verursacht ist. Um es von der Säure zu befreien, wäscht man es in einer Schale mit etwas kaltem Wasser, dessen letztere Antheile zunächst durch Betupfen mit Filtrirpapier, und dann durch Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure entfernt werden. Der so bereitete Schwefelsäureäther ist ziemlich rein und enthält

nur Spuren von Säure, die auf das Resultat der Analyse nicht erheblich influiren.

Wie schon erwähnt, erleidet das schwefelsaure Aethyloxyd durch Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme sehr rasch eine Zersetzung. Es verschwindet, wenn man es mit heissem Wasser von Zeit zu Zeit schüttelt, vollständig, und verwandelt sich dabei in Alkohol und eine Mischung von gleich viel Aetherschwefelsäure und Isäthionsäure, der noch kleine Mengen, wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung entstandener Methionsäure beigemengt sind. Wenn von der Bildung der letzteren abgesehen wird, so lässt sich jene Umwandlung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{4\,(C_4H_5O\,.\,SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Aethyloxyd}} + 4\,HO = \underbrace{2\,(C_4H_5O\,.\,HO)}_{\text{Alkohol}}$$

$$+ \underbrace{(HO\,.\,SO_3 + C_4H_5O\,.\,SO_3)}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{(HO\,.\,C_4H_5O_2S_2O_5)}_{\text{Isäthionsäure.}}$$

Das schwefelsaure Aethyloxyd absorbirt in der Kälte Chlorgas mit grüner Farbe, ohne jedoch davon zersetzt zu werden. Auch von Schwefelwasserstoff wird es in der Kälte nicht verändert. Mit Kaliumsulfhydrat verwandelt es sich geradeauf in Aethylsulfhydrat und schwefelsaures Kali: $C_4H_5O\,.\,SO_3 + KS\,.\,HS = C_4H_5S\,.\,HS + KO\,.\,SO_3$. Es löst sich in rauchender Salpetersäure unverändert auf und wird von Wasser wieder ausgeschieden. Wenn man alsdann die Flüssigkeit durch Kalilauge genau neutralisirt und erwärmt, so entsteht salpetrigsaures Aethyloxyd und schwefelsaures Kali. — Auf gleiche Weise mit Salzsäure und Kali behandelt, destillirt ein in Wasser untersinkendes, nach Aepfeln riechendes Oel über von nicht näher ermittelter Zusammensetzung.

Mit den Namen „schweres Weinöl, ätherschwefelsaures Weinöl und schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol“ ist ein in Wasser untersinkendes ölartiges Liquidum belegt, welches durch trockne Destillation der entwässerten äthyloxydschwefelsauren Salze erhalten ist, sowie bei der Aetherbereitung (aus Alkohol und Schwefelsäure) übergeht, wenn die saure Mischung sich zu schwärzen und schweflige Säure zu entbinden beginnt. Derselbe Körper entsteht, nach früheren Beobachtungen von Magnus, auch bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether unter denselben Bedingungen, wo sich, nach den späteren Beobachtungen Wetherill's, schwefelsaures Aethyloxyd erzeugt. Jenes schwere Weinöl unterscheidet sich von dem schwefelsauren Aethyloxyd dadurch, dass es beim Erwärmen mit Wasser oder Alkalien ausser Aetherschwefelsäure (und wahrscheinlich auch Isäthionsäure) noch ein leichtes Oel, das sogenannte leichte Weinöl, abscheidet, welches aus einem Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen isomeren und mit dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffen besteht.

Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das schwere Weinöl, welches man für eine feste chemische Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_5O . SO_3 + C_4H_4SO_3$ angesehen hat, nichts als ein Gemenge von schwefelsaurem Aethyloxyd und jenen schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen ist. Die mit dieser Annahme im scheinbaren Widerspruch stehende Beobachtung, dass das schwefelsaure Weinöl unverändert destillirbar ist, während das schwefelsaure Aethyloxyd sich bei der Destillation leicht zerlegt, möchte dadurch zu erklären sein, dass letzteres im Weinöl mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen gemengt ist, mit denen es gemeinsam verdampft.

Balard hat schon (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] T. XII, p. 324 ff.) auf die grosse Aehnlichkeit des einen jener Kohlenwasserstoffe mit demjenigen aufmerksam gemacht, welche man durch Zersetzung von Amyloxydhydrat durch Schwefelsäure erhält, und es mit erheblichen Argumenten wahrscheinlich zu machen gesucht, dass jene ihre Entstehung dem Fuselölgehalt des käuflichen Spiritus verdanken. Die abweichenden Angaben von Magnus und Wetherill über die Natur der flüchtigen Producte der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether, haben ohne Zweifel ihren Grund darin, dass Ersterer einen aus fuselölhaltigem Alkohol bereiteten Aether *), Letzterer reinen Aether benutzt hat. Da das aus amyloxydhydrathaltigem Spiritus bereitete äthyloxydschwefelsaure Kali nothwendiger Weise amyloxydschwefelsaures Salz beigemengt enthält, so ist leicht erklärlich, dass durch Destillation eines solchen Gemenges ebenfalls schweres Weinöl entsteht (Marchand). Es wäre zu prüfen, ob amyloxydfreies äthyloxydschwefelsaures Kali reines schwefelsaures Aethyloxyd giebt.

Aethyloxydschwefelsäure.

Syn.: Aetherschwefelsäure, Schwefelweinsäure, zweifach schwefelsaures Aethyloxyd.

Zusammensetzung: $HO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3$.

Es ist schon mehrfach erwähnt, dass beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure eine neue Säure entsteht, die Aethyloxydschwefelsäure, welche die Elemente von 1 Atom absolutem Alkohol und 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure enthält.

Dieselbe bildet in möglichst concentrirtem Zustande, wie man sie durch Abdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhält, eine klare dickliche Flüssigkeit von 1,315 specif. Gewicht. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, und treibt die Kohlensäure sowie die schweflige Säure aus ihren Verbindungen aus. Sie ist sehr unbe-

*) Nach neueren Angaben von Williamson geht beim Kochen einer Mischung von Alkohol und Amyloxydhydrat mit Schwefelsäure ausser Aether eine chemische Verbindung von Amyloxyd-Aethyloxyd über.

ständig, in concentrirtem Zustande jedoch weniger, als in verdünnter wässeriger Lösung. Die concentrirte Säure zerlegt sich beim Erhitzen in Schwefelsäurehydrat ($HO . 2SO_3$) und Aether, die verdünnte in wässerige Schwefelsäure und Alkohol. Dieselbe Veränderung erleidet letztere nach und nach von selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Es ist deshalb sehr schwer, die Säure in concentrirtem Zustande völlig rein zu erhalten.

Die Darstellung der Aethyloxydschwefelsäure geschieht am besten durch Vermischen gleicher Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure und möglichst starken Alkohols auf die Weise, dass man letzteren langsam auf die in einer flachen Porzellanschale befindliche Säure fliessen lässt und dann die beiden Flüssigkeitsschichten rasch durcheinander rührt. Hierbei erfolgt mit dem geringsten Verlust an Alkohol eine Temperaturerhöhung auf 80 bis 90° C., welche der Bildung der Aethyloxydschwefelsäure nicht, wie man früher glaubte, hinderlich, sondern im Gegentheil förderlich ist. In der so erhaltenen stark sauren Flüssigkeit, welche nun ausser der gebildeten Aethersäure noch unveränderte Schwefelsäure und Alkohol enthält, soll sich noch mehr von jener erzeugen, wenn man sie noch heiss an einen 80—90° warmen Ort stellt und 24 Stunden bei dieser Temperatur erhält. Nachdem sie später erkaltet ist, mischt man sie mit der Vorsicht, dass keine erhebliche Erwärmung eintritt, mit dem mehrfachen Volumen Wasser und neutralisirt mit geschlämmtem kohlensauren Baryt. Hierdurch wird die freie Schwefelsäure in unlöslichen schwefelsauren Baryt verwandelt; die äthyloxydschwefelsaure Baryterde dagegen bleibt in Lösung und wird am besten durch Decantation von jenem schweren Niederschlag getrennt. Die völlig neutrale Lösung dieses Salzes verträgt nicht die Siedhitze, ohne in schwefelsauren Baryt und Alkohol zu zerfallen. Nachdem man sie aber durch Zusatz von wenig Barytwasser schwach alkalisch gemacht hat, kann man sie ohne Veränderung beinahe bis zur Krystallisation einkochen. Gewöhnlich scheidet sich anfangs dabei noch etwas kohlensaurer Baryt aus, der als doppelt kohlensaurer Baryt darin enthalten war. Wenn die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erhalten hat, dampft man sie zweckmässig im Wasserbade bis zur Krystallisation weiter ein. Die durch Auspressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge und etwa darin vorhandenen fremdartigen Beimengungen befreiten Krystalle werden wieder in Wasser gelöst, und dann die Flüssigkeit genau mit so viel vorher verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, als erforderlich ist, um allen Baryt in unlöslichen schwefelsauren Baryt zu verwandeln. Ein etwaiger kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure kann durch Zusatz von Barytwasser wieder entfernt werden. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Lösung enthält nun die Aethyloxydschwefelsäure, welche, da sie sich beim Erwärmen so leicht zerlegt, im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt werden muss. — Statt des Barytsalzes kann man sich auch ebenso gut der Bleiverbindung

zur Darstellung der freien Säure bedienen, indem man das Blei durch Schwefelwasserstoff ausfällt.

Hinsichtlich der Bildung von Aethyloxydschwefelsäure ist noch zu bemerken, dass dieselbe auch durch directe Vereinigung von Schwefelsäure mit dem Aethyloxyd erfolgt. Wie schon oben (S. 119) erwähnt, tritt sie, bei der Darstellung des schwefelsauren Aethyloxyds aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether als Nebenproduct auf. Ferner bildet sie sich neben Isäthionsäure durch Zersetzung des schwefelsauren Aethyloxyds mit Wasser *). Auch durch Erwärmen von concentrirtem Schwefelsäurehydrat mit Aether soll sich dieselbe neben anderen Producten erzeugen.

Die Aethyloxydschwefelsäure ist, obgleich sehr unbeständig, doch eine starke Säure. Ihre Salze, welche sich leicht sowohl durch Neutralisiren der Säure mit Metalloxyden oder den kohlensauren Verbindungen derselben, wie durch doppelte Zersetzung aus dem Baryt-, Kalk- oder Bleisalz darstellen lassen, sind ohne Ausnahme in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich. Sie sind fast alle krystallisirbar; die Krystalle besitzen meist einen perlmutterartigen Fettglanz und fühlen sich fettig an. Die meisten Salze, welche Krystallwasser enthalten, verlieren dasselbe leicht, andere halten es hartnäckiger zurück und lassen es nicht ohne weitere Zersetzung fahren. Die wenigsten Salze vertragen selbst in mässig concentrirter neutraler Lösung Siedetemperatur; sie zerfallen dann leicht in schwefelsaures Salz, freies Schwefelsäurehydrat und Alkohol. Diese Zersetzung wird durch einen Gehalt der Salzlösung an freier Säure wesentlich beschleunigt, dagegen durch etwas freies oder kohlensaures Alkali verhindert. Aethyloxydschwefelsaures Kali, welches, wenn völlig neutral, beim Kochen selbst der verdünnten Lösung sehr leicht sich im obigen Sinne zerlegt, lässt sich nach Zusatz von wenig kohlensauren Kali über freiem Feuer ohne Zersetzung fast bis zur Trockne eindampfen. — Die trockenen, von Krystallwasser befreiten Salze geben bei der trocknen Destillation schweres Weinöl (schwefelsaures Aethyloxyd ?), ölbildendes Gas, schweflige Säure und Kohlensäure aus, während schwefelsaures Salz, freie Schwefelsäure und Kohle zurückbleiben. Die wasserhaltigen festen Salze liefern dabei stets Alkohol. Durch Destillation der Salze mit Schwefelsäurehydrat erhält man Aethyloxyd, mit verdünnter Schwefelsäure statt dessen Alkohol.

Die Leichtigkeit, womit die äthyloxydschwefelsauren Salze Aethyloxyd ausgeben, macht sie zu einem schätzbaren Material zur Darstellung

*) Die in vielen Lehrbüchern sich findende Angabe, dass durch Zersetzung des sogenannten schweren Weinöls reine Aethyloxydschwefelsäure erhalten werde, würde, wenn es sich bestätigt, dass jenes Weinöl ein Gemenge von schwefelsauren Aethyloxyd und schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen ist, nach den Beobachtungen von Wetherill, dahin zu berichtigen sein, dass die durch Wasser daraus abgeschiedene Säure ein Gemenge von Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure ist.

vieler flüchtigen Aethyl- und Aethyloxydverbindungen. Innige Gemenge von gleichen Atomgewichtsmengen trocknen ätherschwefelsauren Kalis und dem Salz einer solchen Sauerstoffsäure, welche mit Aethyloxyd eine leicht flüchtige, in höherer Temperatur beständige zusammengesetzte Aetherart giebt, z. B. essigsaures Kali, der trockenen Destillation unterworfen, zerlegen sich in neutrales schwefelsaures Kali und essigsaures Aethyloxyd: $(KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3) + KO.C_4H_3O_3 = 2(KO.SO_3) + C_4H_5O.C_4H_3O_3$. Auf gleiche Weise lassen sich auch die meisten Haloidverbindungen des Aethyls, namentlich Cyanäthyl und Schwefelcyanäthyl mit Leichtigkeit darstellen, wenn man Cyankalium oder Schwefelcyankalium mit einer äquivalenten Gewichtsmenge eines ätherschwefelsauren Salzes erhitzt.

Aethyloxydschwefelsaures Kali: $KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$, erhält man am besten durch Fällung der wässerigen Lösung des Kalk-, Baryt- oder Bleisalzes mit kohlensaurem Kali. Die von den unlöslichen kohlensauren Verbindungen abfiltrirte oder durch Decantation getrennte neutrale Salzlösung lässt sich nach Zusatz von wenigen Tropfen kohlensauren Kalis über freiem Feuer zur Krystallisation verdampfen. Ohne die Gegenwart von freiem Alkali würde sie sich beim Kochen leicht zerlegen. Doch verträgt sie, wenn vollkommen neutral, Abdampfen im Wasserbade ohne Veränderung. Das Salz krystallisirt aus der heissen gesättigten, oder durch langsames Verdunsten der mässig concentrirten Lösung an einem warmen Orte, im ersten Falle in glänzenden, der Borsäure ähnlichen, fettig anzufühlenden Schuppen, im letzteren Falle in grossen durchsichtigen Tafeln des 2- und 1gliedrigen Systems. Beide enthalten kein Krystallwasser, sie sind luftbeständig und nicht ohne Zersetzung schmelzbar. — Es besitzt einen süsslich salzigen, kühlenden Geschmack. 100 Thle. Salz lösen sich in 80 Thln. Wasser von 17° C. Von kochendem Wasser bedarf es einer viel geringeren Quantität. Es löst sich ebenfalls in gewöhnlichem Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol und Aether.

Aethyloxydschwefelsaures Natron, $NaO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$, auf dieselbe Weise wie das Kalisalz erhalten, krystallisirt in durchsichtigen glänzenden, breiten, sechsseitigen Tafeln, die an der Luft verwittern. Die Salzlösung hat grosse Neigung zu effloresciren, und es ist daher schwer, grosse regelmässige Krystalle zu erhalten. Dieselben verlieren im Vacuum über Schwefelsäure ihr Krystallwasser leicht, ebenfalls beim Erhitzen in einem trocknen Luftstrom bis gegen 70° C. Ueber 80° schmilzt das wasserhaltige Salz zu einer klaren Flüssigkeit. Wenige Grade über 100° C. tritt Zersetzung ein. 100 Thle. trocknes Salz lösen sich in 61 Thln. Wasser von 17° C. unter Erzeugung von Kälte. Auch in Alkohol ist es löslich. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung schiesst eine Verbindung des Salzes mit Alkohol an, von der aus der kalten Mutterlauge durch Vermischen mit Aether noch mehr als krystalli-

nisches Pulver sich abscheidet, welches indess beim Auswaschen mit Aether an diesen seinen Alkoholgehalt abgiebt.

Aethyloxydschwefelsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$, schiesst aus der sehr concentrirten, stark efflorescirenden Lösung in wasserfreien, grossen durchsichtigen Krystallen an, die schon bei 62° ohne Gewichtsverlust schmelzen. Erst bei 108° beginnt Zersetzung. Es ist in Wasser in grosser Menge, und auch in Alkohol und Aether löslich.

Aus der wässerigen Lösung einer Mischung von 6 Thln. des Ammoniaksalzes und 7 Thln. Kalisalz scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten ein Doppelsalz ab, bestehend aus 1 At. des ersteren und 2 At. des letzteren, welches bei 120° ausser den gewöhnlichen Zersetzungsproducten Blausäure entwickelt (Marchand).

Das zwei Atome Krystallwasser enthaltende Lithionsalz ist dem Natronsalz sehr ähnlich.

Aethyloxydschwefelsaure Baryterde, $BaO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$. Dieses Salz, dessen Darstellung S. 122 beschrieben ist, krystallisirt in durchsichtigen quadratischen Tafeln, die sich an der Luft nicht verändern, aber im Vacuum über Schwefelsäure, sowie bei 55° in einem trocknen Luftstrome ihr Krystallwasser verlieren. Das trockne Salz erleidet wenige Grade über 100° die gewöhnliche Zersetzung der ätherschwefelsauren Salze. Es ist in einer beinahe gleichen Gewichtsmenge Wasser von 17° löslich.

Obige Krystalle, gelinde erwärmt, erleiden durch Chlorgas eine Zersetzung, in Folge deren ein durchdringend riechender und die Augen stark angreifender chlorhaltiger Körper in Oeltropfen sich abscheidet (Wöhler und Liebig).

Aethyloxydschwefelsaurer Strontian, $SrO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$, krystallisirt ohne Wasser; zersetzt sich beim Kochen selbst der sehr verdünnten Lösung ungemein leicht.

Aethyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$, wird, ähnlich dem Barytsalz, durch Neutralisation der rohen mit freier Schwefelsäure gemengten, zuvor verdünnten Aetherschwefelsäure mit kohlensaurem Kalk oder Kalkhydrat erhalten. Bei Gegenwart von etwas freiem Aetzkalk in der vom schwefelsauren Kalk abfiltrirten Lösung kann dieselbe ohne Gefahr der Zersetzung rasch bis zur Syrupsconsistenz abgedampft werden. Hierbei scheidet sich noch ein Theil Gyps aus. Man filtrirt deshalb die heisse concentrirte Salzlösung und lässt sie dann bei gelinder Wärme krystallisiren. Das Salz schiesst in perlglänzenden, dünnen, vier- und achtseitigen Tafeln an, die nach der Tafelfläche spaltbar sind. Dieselben sind luftbeständig, verwittern aber und werden undurchsichtig in Folge des Verlustes an Krystallwasser, wenn man sie in's Vacuum über Schwefelsäure bringt. Das trockne Salz bleibt ohne zu schmelzen bei 100° C. unverändert; erst bei 110° C. erfolgt Zersetzung, indem zuerst reiner Aether, hernach, bei gesteigerter Tempera-

tur, Weinöl übergeht. 100 Thle. desselben bedürfen die gleiche Gewichtsmenge Wasser von + 8° C., 80 Thle. Wasser von 17° C., und 63 Thle. von 30° C. zur Lösung.

Aethyloxydschwefelsaure Magnesia, $MgO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 4HO$, wird am besten durch doppelte Zersetzung des Kalk- oder Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia erhalten. Es krystallisirt in quadratischen Tafeln oder vierseitigen Prismen im Vacuum über Schwefelsäure, welche bei 80° die Hälfte ihres Krystallwassers, bei 90° den ganzen Gehalt desselben verlieren. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und in wässeriger Lösung durch Wärme sehr zersetzbar. Aether und Alkohol lösen es nicht.

Aethyloxydschwefelsaures Bleioxyd, $PbO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$, krystallisirt bei vorsichtigem Abdampfen der Lösung, welche man durch Neutralisation der rohen Aetherschwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd und Abfiltriren von dem ungelösten schwefelsauren Bleioxyd erhält, in grossen durchsichtigen Tafeln des 2- und 2gliedrigen Systems, die im Vacuum über Schwefelsäure leicht ihr Krystallwasser verlieren. Durch Wärme lässt sich dasselbe nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und in verschlossenen Gefässen beginnt das Salz sich zu verändern und Aether nebst Weinöl auszugeben, wovon es stets angenehm ätherartig riecht. Es soll unter allen Salzen beim Erhitzen, besonders nachdem es mit Aetzkalk gemischt ist, das meiste Weinöl liefern. Es ist auch in Alkohol löslich und wird daraus durch Aether gefällt; seine wässerige Lösung reagirt sauer.

Ein basisches Bleisalz, $PbO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + PbO$, entsteht durch Digestion des neutralen Salzes mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, reagirt neutral, zieht Kohlensäure aus der Luft an unter Ausscheidung von kohlensaurem Bleioxyd. Es ist nicht krystallisirbar, sondern trocknet zu einer festen, kein Wasser enthaltenden amorphen Masse ein, ist viel beständiger als das neutrale Salz und liefert bei der trocknen Destillation Alkohol und Weinöl.

Aethyloxydschwefelsaures Kupferoxyd, $CuO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 4HO$, wird am besten durch Fällen der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten. Wenn man die vom unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirte blaue Lösung langsam verdampft, so krystallisirt jenes Salz in blauen achtseitigen Tafeln des zwei- und zweigliedrigen Systems. Es ist auch in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, und wird daher aus jener Lösung durch Zusatz von Aether ausgeschieden. Es hält die 4 Atome Krystallwasser ziemlich fest gebunden; denn weder im Vacuum noch bei 100° C. verliert es an Gewicht. Versucht man stärker zu erhitzen, so erleidet das Salz unter Ausgabe von Wasser zugleich eine vollständige Zersetzung.

Aethyloxydschwefelsaures Zinkoxyd, $ZnO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 2HO$. Wässerige Aethyloxydschwefelsäure löst metallisches Zink unter Wasserstoffgasentwickelung. Besser jedoch stellt man das Salz durch doppelte Zersetzung aus dem Blei- oder Barytsalze dar. Es krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen Tafeln des zwei- und eingliedrigen Systemes. Das lufttrockne Salz verliert sein Krystallwasser leicht im Vacuum über Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen auf 50° bis 60° C. Längere Zeit im Vacuum gelassen, verliert es bei mittlerer Temperatur noch mehr an Gewicht, indem sich daraus Aether entwickelt und ein feuchtes Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäure zurückbleibt. Es löst sich leicht in Alkohol, gar nicht in Aether.

Aethyloxydschwefelsaures Silberoxyd, $AgO . SO_3 - C_4H_5O . SO_3 + 2HO$, schiesst in kleinen, glänzenden, in Alkohol löslichen Schuppen an, die ihr Krystallwasser im Vacuum nicht abgeben und auch durch Wärme nicht eher verlieren, bis völlige Zersetzung erfolgt.

Das Eisenoxydulsalz lässt sich ähnlich wie die Zinkverbindung gewinnen, und krystallisirt in grünlichen, vierseitigen Prismen, die Wasser enthalten und sich von selbst leicht an der Luft zersetzen.

Das Eisenoxydsalz krystallisirt schwierig in gelben, wasserhaltigen Tafeln, die an der Luft zerfliessen und sich leicht zersetzen. Obgleich diese Verbindung nicht analysirt ist, so lässt sich doch aus der Entstehungsweise derselben (doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit ätherschwefelsaurem Baryt) vermuthen, dass sie im wasserfreien Zustande aus $Fe_2O_3 . 3SO_3 + 3(C_4H_5O . SO_3)$ besteht.

Das ebenfalls nicht analysirte Thonerdesalz trocknet beim Eindampfen der Lösung durch Erwärmen oder im Vacuum zu einer gummiartigen, sehr leicht zersetzbaren Masse ein.

Das Manganoxydulsalz schiesst in luftbeständigen, morgenrothen Tafeln an, mit 4 At. Krystallwasser, welche es ziemlich fest gebunden enthält.

Das Kobaltoxydulsalz bildet dunkelrothe, grosse, schöne Krystalle mit 2 At. Krystallwasser, die bei 94° fortgehen. Es ist in Alkohol löslich, in Aether unlöslich.

Das Nickeloxydulsalz bildet grüne, körnige Krystalle; im Uebrigen stimmt es mit dem vorigen ganz überein.

Das Cadmiumsalz krystallisirt in langen, durchsichtigen Prismen, mit 2 At. Krystallwasser, die es im Vacuum über Schwefelsäure verliert, ohne sich weiter zu verändern. Es ist in Alkohol löslich.

Das Uranoxydulsalz zeichnet sich durch grosse Neigung zum Effloresciren aus, weshalb man es grösstentheils in Form einer blumenkohlartigen, grünlichgelben, festen Masse erhält, die an der Luft leicht wieder zerfliesst. Das Uranoxydsalz bleibt beim Eintrocknen als gelbe Salzkruste zurück, die sich schon über 60° C. leicht zersetzt.

Auch das Quecksilberoxydsalz trocknet über Schwefelsäure zu einer gelblichen Krystallmasse ein, die an der Luft zerfliesst und sich bei mässiger Wärme leicht zersetzt.

Nach Marchand, dem wir die ausführlichste Untersuchung über die ätherschwefelsauren Salze verdanken, entstehen durch Uebersättigen der wässerigen Lösung des Blei- und Zinksalzes mit Ammoniak und Abdampfen ammoniakhaltige Salze, welche wahrscheinlich Doppelsalze von ätherschwefelsaurem Metalloxyd mit ätherschwefelsaurem Ammoniak sind.

Es möge hier noch die Beschreibung einiger anderer Producte Platz finden, welche zwar nicht zu den zusammengesetzten Aetherarten, noch zu den eigentlichen Aethersäuren zählen, deren Bildung jedoch mit jener des schwefelsauren Aethyloxyds und der Aetherschwefelsäure in innigem Zusammenhange steht. Diese sind die Aetherin und Aetherol genannten Kohlenwasserstoffe, das Carbylsulfat, die Aethionsäure, Isäthionsäure, Methionsäure und Thiomelansäure.

Es ist schon oben (S. 120) bemerkt, dass man mit dem Namen schweres und leichtes Weinöl zwei verschiedene Körper von ölartiger Beschaffenheit zu bezeichnen gewohnt ist, und dass man ersteres mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als ein blosses Gemenge von schwefelsaurem Aethyloxyd mit dem sogenannten leichten Weinöl ansehen darf. Wenn die S. 121 ausgesprochene Vermuthung sich als richtig erweisen sollte, dass nämlich das sogenannte leichte Weinöl dem Gehalt des Alkohols an Fuselöl seine Entstehung verdankt, so würde daraus weiter zu folgern sein, dass das bei der trocknen Destillation der äthyloxydschwefelsauren Salze übergehende ölartige, bislang schweres Weinöl genannte Product aus schwefelsaurem Aethyloxyd besteht.

Man hat beobachtet, dass das aus dem schweren Weinöl durch Erwärmen mit Wasser abgeschiedene, meist noch freie Säure enthaltende, leichte Weinöl, wenn man es in einem offenen Gefässe einige Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlässt, einen festen Körper absetzt, dessen Menge durch Anwendung starker Kälte bedeutend zunimmt. Wird diese Masse, sobald die Absonderung der festen Substanz aufhört, auf ein mit Wasser befeuchtetes, bis 0° C. abgekühltes Filter gebracht und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt, so läuft, nachdem das Filter wieder getrocknet ist, der nicht erstarrte Theil des Weinöls ab; die feste krystallinische Substanz dagegen bleibt zurück und kann durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier völlig gereinigt werden.

Letztere hat den Namen Aetherin (Weinölkamphor) erhalten: der davon getrennte flüssige Körper ist Aetherol genannt. Beide haben gleiche atomistische Zusammensetzung und sind mit dem ölbildenden Gas polymer.

Das Aetherin krystallisirt in langen, glänzenden, durchsichtigen

Nadeln, die zwischen den Zähnen knirschen. Es ist geruch- und geschmacklos, in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 110°C., siedet bei 260° C. und lässt sich unverändert destilliren. Sein specif. Gewicht beträgt 0,980.

Das Aetherol besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher lange haften bleibt. Es ist gewöhnlich schwach gelblich gefärbt, dem Baumöl ähnlich; bei — 25° C. wird es dick wie Terpentinöl, bei — 35° C. fest. Alkohol und Aether lösen es leicht. Sein specif. Gewicht beträgt 0,921; seine Siedetemperatur ist 280° C.

Mit dem Aetherol identisch ist wahrscheinlich der mit dem Namen süsses Weinöl belegte Körper, welcher bei der Rectification grosser Mengen des rohen Aethers über Kalkmilch, auf dieser schwimmend, zurückbleibt.

Endlich hat Marchand mit dem Namen Aetheron noch eine Substanz von nicht näher ermittelter Zusammensetzung unterschieden, welche er bei der trocknen Destillation eines Gemenges von äthyloxydschwefelsaurem Kali mit wenig Aetzkalk in kleiner Menge erhielt. Sie ist eine sehr flüchtige, farblose, wie Sauerkraut riechende Flüssigkeit, die schon bei 30° C. siedet. Sie besitzt demnach ähnliche Eigenschaften, wie das aus dem Amyloxydhydrat durch Wasserentziehung erzeugte Amylen, unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dass sie im Wasser löslich ist und, wie es scheint, auch Sauerstoff enthält, der übrigens auch wohl von einer fremden Beimengung herrühren mag.

Es wäre, wenn auch nicht gerade eine sehr dankbare Arbeit, doch recht verdienstlich, über den Ursprung, die chemische Natur und die gegenseitigen Beziehungen (resp. Identität) der mit den unwissenschaftlichen und verwirrenden Namen „schweres, leichtes, süsses Weinöl, Aetherin, Aetherol und Aetheron" belegten Körper durch neue Versuche Licht zu verbreiten.

Carbylsulfat.

Eigentlich Carbhydsulfat, auch Carbylschwefelsäure, Aetherinschwefelsäure und vierfach schwefelsaures Aetherol genannt. — Dieser krystallinische Körper enthält die Elemente von 1 At. ölbildendem Gas und 4 At. wasserfreier Schwefelsäure = $C_4H_4 . 4 SO_3$. Er entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf absoluten Alkohol (Magnus) und wird am besten auf die Weise erhalten, dass man eine mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre von ohngefähr 1/2 Zoll Weite in ein durch Eis kalt gehaltenes Glasgefäss stellt, welches wasserfreie Schwefelsäure enthält und durch einen Glasstopfen luftdicht verschliessbar ist. Die eingebrachte Glasröhre muss, um aufrecht darin stehen zu können, mit diesem Glasgefässe ziemlich gleiche Höhe haben. Um den Alkohol ganz mit Säure zu sättigen, ist es nöthig, die denselben enthaltende Röhre in ein zweites und vielleicht sogar noch in ein drittes Gefäss mit was-

serfreier Schwefelsäure zu bringen. An der Stelle des Alkohols findet sich dann Krystalle von Carbylsulfat mit rauchender Schwefelsäure umgeben. Man giesst letztere so viel wie möglich davon ab und bringt die noch stark rauchenden Krystalle, auf einer porösen Platte von gebranntem Thon ausgebreitet, unter die Glocke der Luftpumpe, unter der sich zugleich ein Gefäss mit concentrirter englischer Schwefelsäure befindet. Letztere absorbirt zum grössten Theil die den Krystallen noch anhaftende rauchende Schwefelsäure, während alle anderen flüssigen Beimengungen von der Thonplatte aufgesogen werden, die einige Male durch neue ersetzt werden muss. Nach einigen Tagen hören die nun ziemlich reinen Krystalle auf zu rauchen und müssen dann, um sie unverändert zu bewahren, rasch in einer Glasröhre eingeschmolzen werden.

In diesem gereinigten Zustande absorbiren sie weniger rasch Feuchtigkeit aus der Luft. Sie lassen sich durch vorsichtiges Erwärmen ohne Zersetzung schmelzen, beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Liquidum wieder zu einer krystallinischen Masse. — In Wasser, Alkohol und Aether löst sich das Carbylsulfat unter Erwärmung, jedoch, wie es scheint, nicht ohne chemische Zersetzung. Durch Aufnahme von Wasser verwandelt es sich in eine Säure, die Aethionsäure, welche die Elemente des Carbylsulfats plus 3 At. Wasser enthält.

Das Carbylsulfat lässt sich auch noch auf einem andern Wege gewinnen; nämlich durch Absorption des ölbildenden Gases von wasserfreier Schwefelsäure. In beiden Fällen findet keine Entwicklung von schwefliger Säure Statt. — Seine Bildung aus Alkohol geschieht in Folge der Verwandtschaft der wasserfreien Schwefelsäure zum Wasser, welches sie aus den Elementen des Alkohols erzeugt, worauf dann der übrig bleibende Kohlenwasserstoff C_4H_4 (ölbildendes Gas) mit anderen 4 At. wasserfreier Schwefelsäure zusammentritt.

Ob das ölbildende Gas als solches in dem Carbylsulfat enthalten ist, und welche überhaupt seine näheren Bestandtheile sind, darüber lassen sich gegenwärtig nur Vermuthungen hegen. Die Leichtigkeit, womit das ölbildende Gas eins seiner vier Wasserstoffatome abgiebt, und das sonstige Verhalten der Schwefelsäure zu analogen organischen Kohlenwasserstoffen lässt vermuthen, dass wenigstens 1 At. Wasser als solches in der Verbindung existirt, gebildet aus 1 At. Wasserstoff des ölbildenden Gases und 1 At. Sauerstoff der Schwefelsäure, die dadurch zu schwefliger Säure oder Unterschwefelsäure reducirt sein mag.

Aethionsäure,

Aetherdoppelschwefelsäure (**Berzelius**), ist die Säure genannt, in welche das Carbylsulfat sich durch Aufnahme von 3 At. Wasser verwandelt. Man hat angenommen, dass hierbei der im Carbylsulfat enthaltene Kohlenwasserstoff C_4H_4 sich mit 1 At. Wasser zu Aethyloxyd verbinde, und dass die Aethionsäure eine Doppelverbindung sei von

1 At. zweifach schwefelsaurem Aethyloxyd und 2 At. Schwefelsäurehydrat, nämlich 2 $(HO.SO_3)$ + $C_4H_5O.2SO_3$. Seine Bildung würde dann durch folgende Gleichung zu interpretiren sein:

$$\underbrace{C_4H_4.4SO_3}_{\text{Carbylsulfat}} + 3HO = \underbrace{2(HO.SO_3) + C_4H_5O.2SO_3}_{\text{Aethionsäure.}}$$

Es ist jedoch zu bemerken, dass bei der Umwandlung des Carbylsulfats in Aethionsäure stets eine nicht unerhebliche Menge Schwefelsäure frei wird, selbst dann, wenn man jenes unter einer zugleich kaltes Wasser einschliessenden Glocke bei 0° C. langsam zerfliessen lässt. Es ist deshalb zwecklos, reines Carbylsulfat zu seiner Darstellung zu benutzen. Man kann dazu ebensowohl den noch viel freie Schwefelsäure enthaltenden Inhalt der Glasflaschen benutzen, in denen bei der Darstellung des Carbylsulfats das mit Alkohol gefüllte Rohr sich mit Schwefelsäuredämpfen gesättigt hatte. Derselbe enthält, da bei jenem Process ebensowohl Alkohol in die Flaschen abdunstet und dort von der Schwefelsäure absorbirt wird, bereits Carbylsulfat. Es bildet sich noch mehr davon, sowie zugleich von Aethionsäure, wenn man ihn, ehe er Wasser angezogen hat, unter starker äusserer Abkühlung in absolutem Alkohol auflöst. Diese stark saure, alkoholische Flüssigkeit wird behutsam und mit der Vorsicht in Wasser von 0° C. getropft, dass sich die Mischung nicht erhitzt, letztere mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Salzlösung bei einer Temperatur, welche 100° C. nicht erreichen darf, am besten bei 50° — 60° C., bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft. Diese Lösung enthält ausser äthionsaurem Baryt noch das Barytsalz der Isäthionsäure, in welche die Aethionsäure so leicht bei ihrer Bildung theilweise übergeht. Um beide Salze zu trennen, wird ihre bis zu jenem Punkte concentrirte Lösung mit so viel absolutem Alkohol vermischt, dass die Flüssigkeit ein specif. Gewicht von 0,9 besitzt.

Der in Alkohol schwerer lösliche äthionsaure Baryt scheidet sich dadurch als ein sehr lockerer Niederschlag ab. Bei Anwendung einer grösseren Menge absoluten Alkohols würde zugleich auch viel isäthionsaurer Baryt niederfallen. Da übrigens jener Niederschlag immer von letzterem Salz beigemengt enthält, so muss er wieder in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung abermals mit absolutem Alkohol gefällt und diese Operation noch einige Male wiederholt werden. Der so gereinigte äthionsaure Baryt hält in Folge seiner lockeren Beschaffenheit Alkohol äusserst hartnäckig zurück, und ist selbst durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure nicht ganz davon zu befreien. Dies gelingt zwar durch Auflösen des Salzes im Wasser und Abdampfen bei niederer Temperatur; allein dabei erleidet die so leicht veränderliche Aethionsäure wieder eine partielle Zersetzung.

Diese Unbeständigkeit macht es unmöglich, die Aethionsäure selbst in concentrirtem Zustande zu gewinnen. Es gelingt zwar, sie durch

Fällung der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in wasserhaltigem Zustande abzuscheiden; allein diese Lösung lässt sich selbst nicht unter dem Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur der Luft über einen gewissen Grad hinaus concentriren. Beim Kochen, auch in sehr verdünnter Lösung, zerfällt sie schnell und vollständig in Schwefelsäure und Isäthionsäure.

Wie schon oben (S. 119) bemerkt, findet sich die Aethionsäure auch unter den Producten der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether.

Der äthionsaure Baryt, $2(BaO.SO_3) + C_4H_5O.2SO_3$, dessen Darstellung vorhin beschrieben ist, bildet eine sehr lockere krystallinische Masse, deren wässerige concentrirte Lösung sich schon unter 100° zersetzt. Eben so wenig verträgt das trockne Salz Erhitzen auf 100°. In höherer Temperatur wird Schwefelsäure frei, eine eigenthümlich empyreumatisch riechende Substanz entweicht, und Kohle nebst schwefelsaurem Baryt bleiben im Rückstande. Es bedarf 10 Thle. Wasser von 20° zur Auflösung, in Alkohol ist es wenig löslich.

Aethionsaures Kali, $2(KO.SO_3) + C_4H_5O.2SO_3$, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten, krystallisirt beim vorsichtigen Abdampfen seiner wässerigen Lösung leicht ohne Krystallwasser. Das trockne Salz erträgt Erwärmen, ohne sich zu zersetzen. In höherer Temperatur bläht es sich auf und wird schwarz.

Aethionsaures Natron: $2(NaO.SO_3) + C_4H_5O.2SO_3 + HO$, wie das Kalisalz dargestellt, lässt sich leicht in sehr schönen Krystallen erhalten, die weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch durch Erhitzen auf 150° C. an Gewicht verlieren. Ueber 150° fangen sie an zu schmelzen und sich zu zersetzen.

Das Ammoniaksalz krystallisirt ebenfalls leicht, das Kupfersalz schwierig, das Kalk- und Bleioxydsalz verhalten sich dem Barytsalz ähnlich.

Werden die äthionsauren Salze bis zum Zusammensintern mit festem Kalihydrat erhitzt und der Rückstand hernach mit verdünnter Säure übergossen, so wird schweflige Säure frei. Dieses Verhalten scheint anzudeuten, dass nicht aller Schwefel in Form von Schwefelsäure, sondern entweder als schweflige Säure oder Unterschwefelsäure darin vorhanden ist. Es ist ferner im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass Aethyloxyd in der Aethionsäure existirt; die Bildung desselben aus dem Kohlenwasserstoff C_4H_4 ist bis jetzt noch in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen; eben so wenig gelingt es, aus der Aethionsäure eine Aethyloxydverbindung zu gewinnen. Auch ist keineswegs entschieden, ob nicht in den für wasserfrei gehaltenen Salzen der Aethionsäure Wasserstoff und Sauerstoff zum Theil in Form von Wasser enthalten sind.

Man könnte dieselbe desshalb vielleicht eher als eine Doppelsäure von Vinyldithionsäurehydrat mit 2 At. Schwefelsäurehydrat $= HO.(C_4H_3)S_2O_5 + 2(HO.SO_3) + HO$ betrachten, wobei allerdings un-

erklärt bleibt, dass von den drei basischen Wasserstoffatomen nur zwei gegen Metallbasen sich austauschen lassen.

Isäthionsäure*).

Syn. Aetherunterschwefelsäure. Von Berzelius auch Aetherschwefelsäure genannt, welchen Namen sonst gewöhnlich die Aethyloxydschwefelsäure führt, mit der die Isäthionsäure allerdings gleiche Zusammensetzung hat.

Zusammensetzung: $HO . C_4H_5O . 2SO_3$ oder $HO . C_4H_5O_2, S_2O_5$. Es ist bereits erwähnt, dass diese Säure als Zersetzungsproduct der Aethionsäure neben Schwefelsäure auftritt, wenn man dieselbe anhaltend mit Wasser kocht. Man erhält sie am Einfachsten dadurch, dass man Aether mit dem Dampf von wasserfreier Schwefelsäure sättigt, dann der syrupartigen sauren Flüssigkeit ein gleiches Volumen Aether zusetzt und darauf mit der vierfachen Menge Wasser vermischt. Ohne das hierbei sich ausscheidende schwefelsaure Aethyloxyd abzunehmen, hält man die Flüssigkeit mehrere Stunden lang im Kochen unter wiederholter Erneuerung des verkochenden Wassers. Ausser dem schwefelsauren Aethyloxyd, welches sich beim Kochen mit Wasser in ein Gemenge von Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure zerlegt, entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether noch Aethyloxydschwefelsäure und Aethionsäure, die in heisser wässeriger Lösung ebenfalls in Isäthionsäure übergeht. Das anhaltende Kochen hat zum Zweck, einerseits die Aethionsäure und das schwefelsaure Aethyloxyd zu zerstören, andererseits die Aethyloxydschwefelsäure (in Alkohol und Schwefelsäure) zu zerlegen. Wenn diese Zersetzung vollendet ist, was sich daran erkennen lässt, dass die kochende Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht, so enthält sie Schwefelsäure und Isäthionsäure, welche selbst durch Kochen nicht verändert wird. Erstere lässt sich durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt abscheiden, und von dem löslichen isäthionsauren Baryt leicht trennen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält ausser diesem noch ein anderes Salz, methionsauren Baryt, welches sich während des Abdampfens bei einer gewissen Concentration auf der Oberfläche als Krystallhaut abzuscheiden beginnt. Man lässt alsdann erkalten und fällt es vollends durch Zusatz von Weingeist aus. Die abfiltrirte Salzlösung, bis zum dünnen Syrup

*) Isäthionsäure, aus Aethionsäure und ἴσος (gleich) gebildet. Den Namen Aethionsäure führte früher ein für eine besondere chemische Verbindung gehaltenes Säuregemenge aus Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure, von dem beobachtet war, dass es beim Kochen eine weniger leicht zersetzbare Säure von gleicher Zusammensetzung liefere; daher für diese der Name Isäthionsäure. Den Namen Aethionsäure hat man später auf die aus dem Carbylsulfat entstandene Säure übertragen.

weiter eingedampft und dann sich selbst überlassen, scheidet reinen isäthionsauren Baryt in halb durchsichtigen regelmässigen Krystallen ab.

Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes lässt sich durch genauen Zusatz von Schwefelsäure die Säure leicht rein gewinnen. Sie verträgt in diesem verdünnten Zustande Kochen und kann bis zur Syrupsdicke abgedampft werden, ohne sich zu zersetzen. In fester Form ist sie noch nicht erhalten. Bei weiterer Concentration durch Wärme wird sie zerlegt. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und bildet mit allen Basen ohne Ausnahme in Wasser lösliche, meist leicht krystallisirbare Salze. Dieselben vertragen eine ziemlich hohe Temperatur (200° bis 300°C.), einige sogar darüber, ohne sich zu zersetzen. Stärker erhitzt, zerlegen sie sich unter Bildung knoblauchartig riechender Producte von unbekannter Natur, und schwefelsaures Salz bleibt zurück. Zugleich wird schweflige Säure frei. Es ist bemerkenswerth, dass die isäthionsauren Salze, obgleich sie die Elemente von Alkohol und Schwefelsäure enthalten, beim Erhitzen weder Alkohol noch Aether, noch auch schwefelsaures Aethyloxyd ausgeben. Es ist ferner charakteristisch, dass sie gleich den äthionsauren Salzen beim Erhitzen mit Kalihydrat, ausser schwefelsaurem, schwefligsaures Kali geben, während die gleich zusammengesetzten äthyloxydschwefelsauren Salze nur schwefelsaures Salz erzeugen. Dieses Verhalten ist es vorzüglich, welches vermuthen lässt, dass die Isäthionsäure den Schwefel in Form von Unterschwefelsäure enthalte, und welches Berzelius zu der Hypothese geführt hat, dass darin Unterschwefelsäure in inniger, sogenannter gepaarter Verbindung mit einem Körper von der Zusammensetzung: $C_4 H_5 O_2$ vorhanden sei. Es bedarf noch weiterer Untersuchungen, um ihre chemische Constitution festzustellen.

Isäthionsaures Kali, $KO . (C_4 H_5 O_2)^\frown S_2 O_5$, wird, wie die meisten übrigen Salze, am besten durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz gewonnen. Es krystallisirt unter allen Salzen der Isäthionsäure am leichtesten, und zwar in rhombischen Säulen oder dem chlorsauren Kali ähnlichen, glänzenden Blättchen. Es ist wasserfrei, schmilzt zwischen 300° und 350° C., ohne an Gewicht zu verlieren, zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer porzellanartigen, faserigen Masse erstarrt. Bei 400° erfolgt unter Wasserbildung Zersetzung. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich; die im Sieden gesättigte alkoholische Lösung setzt einen Theil des Salzes beim Erkalten wieder in Krystallen ab.

Das isäthionsaure Ammoniumoxyd, $H_4 NO . (C_4 H_5 O_2)^\frown S_2 O_5$, krystallisirt in sehr deutlichen Octaëdern, welche ihre Durchsichtigkeit im Vacuum über Schwefelsäure behalten und auch bei 120° C. unverändert bleiben.

Isäthionsaurer Baryt: $BaO . (C_4 H_5 O_2)^\frown S_2 O_5$. Seine Darstellung ist zuvor beschrieben. Er krystallisirt, wenn man die concentrirte Lösung sich selbst überlässt, in ziemlich grossen, halb durchsichtigen Krystallen, beim raschen Erkalten in kleinen, durchscheinenden Blättern.

Die Krystalle vertragen eine Temperatur von 300° C. ohne Zersetzung; sie schmelzen bei 320° C., ohne an Gewicht zu verlieren. In noch höherer Temperatur tritt Schwärzung ein, und es entweicht unter starkem Aufblähen eine Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die jedoch nicht näher untersucht ist. Von Alkohol wird es ziemlich schwierig gelöst, aber leichter als der äthionsaure Baryt.

Isäthionsaures Kupferoxyd, $CuO . (C_4 H_5 O_2)^\frown S_2 O_5 + 2 HO$, scheidet sich aus der grünen concentrirten Lösung in sehr regelmässigen, durchsichtigen Octaëdern von meergrüner Farbe ab. Sie sind luftbeständig, verlieren aber zwischen 100° und 130° C. ihr Krystallwasser und werden dabei weiss, ohne jedoch zu zerfallen.

Althionsäure. Unter diesem Namen hat Regnault eine andere, mit der Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure isomere Säure beschrieben, welche in den sauren Rückständen von der Bereitung des Aethers und ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure enthalten sein soll, und welche daraus auf ähnliche Weise, wie die Aethyloxydschwefelsäure, von der beigemengten freien Schwefelsäure getrennt worden ist. Ihre Salze sollen sich in mehreren Punkten von den entsprechenden Salzen der Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure unterscheiden; übrigens gelang es Magnus, welcher die Versuche wiederholte, nicht, die nämliche Säure zu erhalten.

Methionsäure

hat Liebig die Säure des S. 133 erwähnten Barytsalzes genannt, welches sich bei der Darstellung des isäthionsauren Baryts aus der eindampfenden Lösung desselben zuerst krystallinisch ausscheidet und durch Zusatz von absolutem Alkohol völlig ausgefällt wird. Aus der Analyse ihrer Salze ergiebt sich ihre

Zusammensetzung $= HO . SO_3 + CH_3 O . SO_3$. Die freie Säure kann durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Barytsalzes in Form einer stark sauren Flüssigkeit erhalten werden, die sich ohne Zersetzung durch Kochen concentriren lässt.

Der methionsaure Baryt, $BaO . SO_3 + CH_3 O . SO_3$, krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in glänzenden, dem chlorsauren Kali ähnlichen Schuppen. Es ist in 40 Thln. kaltem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Das trockne Salz lässt sich bis 100° C. erhitzen, ohne sich zu verändern. In höherer Temperatur zerlegt es sich unter vorübergehender Schwärzung, ohne sich aufzublähen, indem Wasser, schweflige Säure und Schwefelsäure sich verflüchtigen und schwefelsaurer Baryt zurückbleibt.

Die Methionsäure scheint nicht, wie die Aethionsäure und Isäthionsäure, Schwefel in Form von schwefliger Säure oder Unterschwefelsäure zu ent-

halten, da ihre Salze, mit Kalihydrat erhitzt, kein schwefligsaures Kali hinterlassen.

Welche Umstände ihre Bildung aus Alkohol und Schwefelsäure veranlassen, ist schwer zu verstehen, so lange nicht nachgewiesen ist, was aus den anderen drei Kohlenstoffatomen wird, die der Alkohol mehr enthält, als die Methionsäure. Die Schwierigkeit bleibt dieselbe, wenn man, wie viele Chemiker thun, ihr Atomgewicht doppelt so gross annimmt und sie nach der Formel: $2 HO . C_2 H_6 O_2, 4 SO_3$ zusammengesetzt betrachtet.

Thiomelansäure,

von Berzelius wegen ihrer humusartigen Beschaffenheit auch Aethuminsäure genannt, heisst die schwarze kohlige Masse, welche beim Erhitzen von Alkohol mit der vier- bis achtfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure zurückbleibt. Nachdem sie durch Auswaschen mit Wasser von der freien Schwefelsäure befreit ist, fängt auch die schwarze Substanz an, in geringer Menge sich im Wasser zu lösen und färbt dasselbe braun. Sie soll, nach Erdmann, die Eigenschaften einer Säure besitzen, zweibasisch sein und sich durch Unlöslichkeit ihrer Salze auszeichnen. Selbst das Kalisalz ist unlöslich. Erdmann betrachtet sie nach der sehr unwahrscheinlichen Formel: $2 HO . C_{30} H_{24} S_3 O_{20}$ zusammengesetzt. Sie ist wahrscheinlich ein Gemenge heterogener Substanzen, und enthält vielleicht sogar eine nicht unbeträchtliche Menge freier Kohle. Alle diese Stoffe müssen sich dann auch in den Salzen finden, die durch Kochen der schwarzen Massen mit Kali, Ammoniak, essigsaurem Bleioxyd, Chlorbarium u. s. w. (in den beiden letzteren Fällen unter Austreibung von Essigsäure und Salzsäure), als ebenfalls unlösliche Körper gewonnen sind.

Schwefligsaures Aethyloxyd.

Syn. Schwefligsäureäther, ist 1846 von Ebelmen und Bouquet entdeckt; entsteht durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Chlorschwefel.

Zusammensetzung: $C_4 H_5 O . SO_2$. — Diese Aetherart ist eine farblose Flüssigkeit von 1,085 specif. Gew. bei 16° C. Sie besitzt einen eigenthümlichen, an Pfeffermünze erinnernden, ätherartigen Geruch, und einen anfangs kühlenden, hernach brennenden Geschmack mit einem Nachgeschmack von schwefliger Säure. Sie siedet bei 160° C., ist mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar und wird daraus durch Wasser wieder gefällt, mit dem sie sich jedoch leicht in schweflige Säure und Alkohol zerlegt. Sie ist schwer und nicht ohne vorhergehendes Erwärmen entzündlich, und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Bildung von schwefliger Säure. Die Dampfdichte beträgt 4,78. Demnach sind

darin 1 Vol. Aethyloxyd und 1 Vol. schweflige Säure, von 2 zu 1 Volumen condensirt, enthalten:

1 Vol. Aethyloxyd	2,559
1 „ schweflige Säure	2,215
1 Vol. schwefligsaures Aethyloxyd . . .	4,774.

Man erhält das schwefligsaure Aethyloxyd am besten auf die Weise, dass man zu Chlorschwefel in einer tubulirten Retorte tropfenweise absoluten Alkohol bringt. Hierbei findet eine starke Wärmeentwickelung, Entbindung von Chlorwasserstoffsäure und reichliche Abscheidung von Schwefel Statt. Man fährt mit dem Zusatz von Alkohol so lange fort, bis keine Reaction mehr erfolgt, und destillirt mit eingesetztem Thermometer. Die Flüssigkeit fängt bei ohngefähr 80° C. an zu sieden, indem Alkohol und salzsaure Dämpfe übergehen. Bei rasch steigender Siedetemperatur fängt der darin suspendirte Schwefel alsbald an zu schmelzen, wodurch sie sich klärt und rothbraun färbt. Wenn dann der Kochpunkt 150° erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt und das, was zwischen 150° und 170° übergeht, gesondert aufgefangen. In der Retorte bleibt zuletzt geschmolzener Schwefel zurück. Durch wiederholte Rectification des letzten Destillats gewinnt man das schwefligsaure Aethyloxyd leicht rein und von constantem Siedepunkt von 160° C.

Obige Bildung dieses Aethers lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $2\,SCl + 2\,(C_4H_5O \, . \, HO) = C_4H_5O \, . \, SO_2 + C_4H_5Cl + HCl + HO + S$. Dass Aethylchlorür hierbei gebildet wird, ist zwar nicht ausdrücklich angegeben, dürfte aber wohl keinem Zweifel unterliegen.

Verwandlungen des schwefligsauren Aethyloxyds. Wie schon bemerkt, wird das schwefligsaure Aethyloxyd durch Wasser sehr leicht zersetzt in Alkohol und schweflige Säure, und muss daher in wohl verschlossenen Gefässen vor dem Zutritt der feuchten Luft sorgfältig geschützt werden. Noch leichter bewirkt Kali, besonders in alkoholischer Lösung, diese Veränderung. Nachdem es eben darin gelöst war, erhält man auf sofortigen Zusatz von Wasser keine Fällung mehr, dagegen auf Zusatz von Salzsäure einen starken Geruch nach schwefliger Säure.

Trocknes Chlorgas bewirkt schon im zerstreuten Lichte unter Salzsäureentbindung Zersetzung des schwefligsauren Aethyloxyds, doch bedarf es des recht intensiven Sonnenlichtes, um den Zersetzungsprocess zu vollenden. Die Producte sind im Wesentlichen dieselben, welche aus den meisten Aethylverbindungen erhalten werden, nämlich Kohlensesquichlorid, C_2Cl_3, und Trichloracetoxylchlorid (sogenanntes Chloraldehyd), $(C_2Cl_3)^\frown C_2O_2Cl$; ausserdem noch die sogenannte Chlorschwefelsäure, SO_2Cl, die zusammen eine klare, stark rauchende und erstickend riechende Flüssigkeit bilden, woraus das Kohlensesquichlorid in der Kälte sich in Krystallen absetzt. — Die beiden ersten Körper sind als secundäre Zersetzungsproducte des Trichloracetyloxybichlorids (fünffach gechlorten

Aethyloxyds), C_4Cl_5O, zu betrachten, wovon 2 At. sich zu 1 At. Kohlensesquichlorid und 1 At. Chloraldehyd umsetzen. Die ursprüngliche Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $C_4H_5O \cdot SO_3 + 11\,Cl = C_4Cl_5O + SO_2Cl + 5\,HCl$.

Eine der Aethyloxydschwefelsäure entsprechende äthyloxydschweflige Säure ist unbekannt. Die von Gmelin (Handbuch 4. Aufl. Bd. IV. S. 715) dafür gehaltene Säure, welche durch Oxydation von Aethylsulfhydrat mittelst Salpetersäure entsteht, hat zwar die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften einer solchen. Sie ist vielmehr Aethyldithionsäure.

Salpetersaures Aethyloxyd.

Im Jahre 1843 von Millon entdeckt. Den Namen Salpeteräther, welcher dieser Verbindung eigentlich zukommen würde, hat das früher gekannte salpetrigsaure Aethyloxyd erhalten.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \cdot NO_5$. — Es gelingt nicht, diesen Aether durch blosse Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol zu gewinnen; beim Erhitzen einer solchen Mischung erleidet der Alkohol stets eine Oxydation auf Kosten der Salpetersäure, in Folge deren salpetrige Säure frei wird, die dann mit dem noch unzersetzten Theil des Alkohols salpetrigsaures Aethyloxyd neben vielen anderen Producten erzeugt. Die bekannte Zersetzung, welche die salpetrige Säure mit amidhaltigen Verbindungen erleidet (s. S. 72 und 75), macht diese Körper, z. B. Harnstoff, zu einem ausgezeichneten Mittel, die Bildung von salpetriger Säure in obiger Mischung zu verhindern, so dass man durch Destillation von reiner farbloser Salpetersäure und Alkohol, nach Zusatz einer kleinen Menge Harnstoff, reines salpetersaures Aethyloxyd erhält.

Dasselbe ist eine farblose, angenehm (von dem salpetrigsauren Aethyloxyd verschieden) riechende Flüssigkeit von süssem brennendem, hintennach bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,112 bei 17° C., sein Siedepunkt liegt bei 85° C. Es ist mit Alkohol leicht mischbar und wird daraus durch wenig Wasser wieder gefällt, ohne von diesem, wie das schwefligsaure Aethyloxyd, zersetzt zu werden. Es verbrennt mit weisser Flamme.

Zu seiner Darstellung mischt man, nach Millon, gleiche Gewichtsmengen Alkohol und concentrirte farblose Salpetersäure von 1,401 specif. Gew., die frei von Salzsäure sein muss (einem Verhältniss von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure entsprechend), mit wenig Harnstoff in einer Retorte und destillirt bei gelinder Wärme. Es ist nicht rathsam, mehr als 120 bis 150 Grammen (circa 5 Unzen) jener Mischung, welche vom Harnstoff höchstens 2 Grammen zu enthalten braucht, auf einmal der Destillation zu unterwerfen. Beim gelinden Erwärmen geht zuerst verdünnter Alkohol über; man wechselt die Vorlage, sobald sich der Geruch des salpetersauren Aethyloxyds bemerkbar macht, und fährt fort,

so lange zu destilliren, bis etwa noch $1/_8$ der ursprünglichen Flüssigkeit in der Retorte vorhanden ist. Das salpetersaure Aethyloxyd, welches anfangs mit Alkohol übergeht und darin gelöst bleibt, destillirt hernach in so grosser Menge über, dass es sich unter dieser gesättigten alkoholischen Lösung als schwere ölartige Schicht ansammelt. Wollte man weiter als bis zum angegebenen Punkte destilliren, so würde der bis dahin fast noch ganz unverändert in dem Rückstande enthaltene salpetersaure Harnstoff die Zerlegung der Salpetersäure und Oxydation des rückständigen Alkohols nicht mehr hindern.

Der so erhaltene Aether wird zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann wiederholt mit Wasser geschüttelt, darauf ein paar Tage mit Stücken von festem Chlorcalcium in Berührung gelassen, und, nachdem er davon abgegossen, aus einer trocknen Retorte destillirt.

Das salpetersaure Aethyloxyd wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verändert, aber eine alkoholische Kalilösung zersetzt es leicht schon in der Kälte in Alkohol und salpetersaures Kali. — Concentrirte Salpetersäure sowie Chlor wirken energisch darauf ein; doch ist es bis jetzt nicht gelungen, bestimmte Substitutionsproducte auf diese Weise zu erzeugen. — Salzsäure zerstört es ebenfalls unter Bildung von Königswasser. — Dieser Aether löst sich in der vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, wenn man ihn nach und nach in dieselbe einträgt, anfangs ohne weitere Veränderung; aber alsbald entweichen aus dieser Mischung Salpetersäuredämpfe, später tritt starke Erhitzung ein mit Erzeugung von salpetriger Säure, und die Schwefelsäure schwärzt sich unter vollständiger Zerstörung des Aethers.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zerstören das salpetersaure Aethyloxyd unter Bildung von Aethylsulfhydrat und Ammoniak. Leitet man nämlich durch eine ammoniakhaltige alkoholische Lösung desselben einen Strom von Schwefelwasserstoff, so erwärmt sich dieselbe von selbst auf 35° — 40° C., färbt sich dunkler, und setzt alsbald Schwefelkrystalle ab. Die Flüssigkeit enthält dann Aethylsulfhydrat und nur Spuren von salpetersaurem Salz. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_4H_5O.NO_5}_{\text{Salpetersaures Aethyloxyd}} + 10\,HS = \underbrace{C_4H_5S.HS}_{\text{Aethylsulfhydrat}} + H_3N + 6\,HO + 8\,S.$$

Es ist gefährlich, der Oeffnung eines mit dem Dampf von salpetersaurem Aethyloxyd gefüllten Gefässes einen brennenden Körper zu nähern, wenn die Temperatur des Dampfes bedeutend höher ist, als die Siedetemperatur des Aethers. Es erfolgt dann nämlich eine plötzliche Verbrennung der organischen Substanz auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure und heftige Explosion. Ist die Temperatur des Gases weniger hoch, so explodirt dasselbe beim Entzünden nicht.

Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Syn.: Salpeteräther, Salpeternaphtha, salpetrigsaurer Aether; ist zuerst von Kunkel im Jahre 1681 beobachtet, dann in Vergessenheit gerathen, und 60 Jahre später noch einmal entdeckt; aber erst Dumas und Boullay haben seine Zusammensetzung festgestellt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . NO_3$. — Es ist das Product der directen Einwirkung der salpetrigen Säure auf Alkohol.

Das salpetrigsaure Aethyloxyd ist eine schwach gelblich gefärbte, sehr flüchtige Flüssigkeit von angenehmem ätherartigem, an Aepfel und Ungarwein erinnernden Geruch und eigenthümlich stechendem Geschmack, deren Dampf beim Einathmen den Kopf stark einnimmt. Sein specif. Gewicht beträgt 0,947 bei 15° C.; es siedet schon bei + 16,4° C. (Liebig) und erzeugt in Folge seiner Flüchtigkeit beim raschen Verdunsten eine ungemein starke Kälte. Es ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit heller weisser Flamme. Wasser nimmt es nur in geringer Menge ($^1/_{48}$) auf; mit Alkohol dagegen ist es in allen Verhältnissen mischbar und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Seine Dampfdichte ist = 2,627 (Dumas und Boullay). Es enthält $^1/_2$ Vol. Aethyloxyd und $^1/_2$ Vol. salpetrige Säure, ohne Condensation verbunden:

$^1/_2$ Vol. Aethyloxydgas	1,279
$^1/_2$ Vol. salpetrigsaures Gas . .	1,315
1 Vol. salpetrigsaur. Aethyloxyd =	2,594.

Zur Darstellung des Salpeteräthers sind eine Menge verschiedener Vorschriften gegeben, wovon die meisten jedoch ein unreines Product liefern. Dies gilt namentlich von allen denjenigen, nach denen Alkohol und Salpetersäure zusammen destillirt werden, mag dies unmittelbar geschehen oder mittelbar, z. B. durch Erhitzen einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure mit salpetersaurem Kali. Der so gewonnene Salpeteräther enthält stets Essigäther, Alkohol, Aldehyd, in jenem Falle auch noch gewöhnlichen Aether beigemengt.

Eine reichliche Ausbeute wenig verunreinigten salpetersauren Aethyloxyds liefert folgende, von J. Black angegebene, von Berzelius mit Erfolg benutzte und ausführlich beschriebene Methode: In eine cylindrische Flasche, die ohngefähr dreimal so hoch als breit sein muss, bringt man 9 Thle. 90gradigen Alkohol, lässt dann mittelst einer Trichterröhre, die mit sehr feiner Oeffnung bis auf den Boden der Flasche reicht, 4 Thle. destillirtes Wasser einfliessen, mit der Vorsicht, dass sich der Alkohol und das Wasser nicht vermischen, und giesst hierauf eben so vorsichtig durch dieselbe Röhre 8 Thle. concentrirte rauchende Salpetersäure. Die Flasche enthält dann drei Flüssigkeitsschichten, die sie bis zu ohngefähr $^4/_5$ anfüllen müssen, von denen die untere die Säure, die mittlere Wasser und die obere Alkohol ist. Man überlässt sie dann an einem mässig warmen Orte, dessen Temperatur 15° nicht übersteigen darf, ohne sie

weiter zu bewegen, 2 bis 3 Tage sich selbst, binnen welcher Zeit die Bildung von Salpeteräther meist beendigt ist. Säure und Alkohol begegnen sich währenddem allmälig im Wasser, welches sich anfangs gelinde trübt, dann blau und grün färbt und zuletzt wieder klar und farblos wird. Zugleich beginnt eine schwache Gasentwickelung, die einen eigenen klingenden Laut verursacht, zuerst von Kohlensäure, dann von Stickoxydgas. Ganz zu Ende tritt auch eine kleine Menge Stickoxydulgas auf. Diese Gase werden durch eine feine gebogene Glasröhre, welche gleich anfangs mit einem gut schliessenden Kork auf die Flasche gesetzt war, in Alkohol geleitet, der in den Gasen reichlich verdunsteten Salpeteräther daraus aufnimmt und dann zweckmässig zur Darstellung neuer Quantitäten benutzt wird.

In dem Maasse, als die drei Flüssigkeitsschichten sich mehr und mehr vermischen, sinkt die Wasserschicht tiefer nach unten, bis zuletzt nur noch zwei Schichten vorhanden sind, deren untere farblos ist und saures Wasser enthält, und deren obere, gelblich gefärbte aus salpetrigsaurem Aethyloxyd besteht. Man hebt dieselbe ab und reinigt sie auf weiter unten angegebene Weise.

Nach Liebig erhält man den Salpeteräther in reichlicher Menge und sehr rein, wenn man salpetrigsaures Gas in kalt gehaltenen Alkohol leitet. Zu diesem Zwecke wird aus einer geräumigen Retorte, die ein Gemisch von 1 Thl. Stärke und 10 Thln. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht enthält und im Wasserbade erhitzt werden muss, gasförmige salpetrige Säure entwickelt, die man mittelst einer weiten, drei Fuss langen und mit nassem Papier gut abgekühlten, gebogenen Glasröhre in eine Mischung von 2 Thln. 85gradigem Alkohol und 1 Thl. Wasser leitet. Diese Mischung befindet sich in einer von aussen mit kaltem Wasser abgekühlten Woulf'schen Flasche, durch deren einen Tubulus jenes Gasleitungsrohr mit einem Kork luftdicht eingesetzt ist, und zwar so, dass es bis auf den Boden derselben hinabreicht. Den anderen Tubulus verbindet eine kurze gebogene Glasröhre mit einem guten Kühlapparat, dessen innere Röhre mit Eiswasser umgeben sein muss.

Die salpetrige Säure, welche in den Alkohol tritt, vereinigt sich augenblicklich mit dem Aethyloxyd zu salpetrigsaurem Aethyloxyd, welches auch ohne Erwärmen des Alkohols sich verflüchtigt und aus der Röhre des Kühlapparats in continuirlichem Strome abläuft. Jede Erhitzung des Alkohols muss im Gegentheil vermieden werden, weil er sonst bei einem gewissen Grade der Sättigung mit salpetriger Säure plötzlich in das heftigste Sieden kommt, und dann nur noch unreinen Salpeteräther giebt.

Nach E. Kopp soll man reinen, namentlich aldehydfreien Salpeteräther erhalten, wenn man gleiche Volumina Alkohol und Salpetersäure mit feinen Kupferdrehspänen in eine mit Kühlapparat versehene Retorte bringt. Die Einwirkung ist selbst bei Anwendung grosser Mengen niemals stürmisch, und die Destillation beendigt sich fast ohne alle Erwär-

mung von aussen. Das Kupfer reducirt hierbei die Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Kupferoxyd zu salpetriger Säure, die sich dann im *status nascens* gleich mit dem Aethyloxyd des Alkohols verbindet.

Der auf die eine oder andere Weise bereitete salpetrigsaure Aether wird durch Schütteln mit Wasser, und wenn er Aldehyd oder freie Säure enthält, auch mit verdünnter Kalilauge gereinigt, dann über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt noch über trocknen salpetersauren Kalk rectificirt oder man lässt den Dampf desselben zuerst durch Wasser und darauf durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre streichen, die wiederum mit einem Kühlapparat verbunden ist.

Reiner Salpeteräther darf sich mit alkoholischer Kalilauge nicht bräunen. Tritt Bräunung ein, so ist er noch mit Aldehyd verunreinigt, von dem er überhaupt schwierig zu trennen ist.

Ob die flüchtige Aetherart, welche durch Behandlung von Brucin mit Salpetersäure oder durch Destillation von chlorwasserstoffsaurem Brucin mit salpetrigsaurem Kali entsteht, salpetrigsaures Aethyloxyd enthält, wie Gerhardt meint, ist noch unentschieden.

Der Salpeteräther erleidet, selbst wenn man ihn in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt, besonders aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit, allmälig eine Zersetzung unter Freiwerden von Säure und Ausgabe von Stickoxydgas, in Folge dessen Bildung schwefelsaures Eisenoxydul dadurch gebräunt wird. Er zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er eingeschlossen ist, weshalb man ihn am besten in nicht über eine Unze fassenden starken Glasflaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Ueber die Ursache dieser Veränderung sind die Ansichten der Beobachter getheilt. Einige glauben, dass der Salpeteräther Stickoxydgas aufgelöst enthalte, welches sich allmälig mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetriger Säure und Untersalpetersäure vereinige; nach Anderen rührt das Sauerwerden von einem Gehalt an Aldehyd her, welcher sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Essigsäure vereinigt. Berzelius glaubt gefunden zu haben, dass der Salpeteräther bei Gegenwart von Wasser, unter Ausgabe von Stickoxydgas, sich in Zuckersäure verwandle. Uebrigens scheint das salpetrigsaure Aethyloxyd in dem Maasse beständiger zu sein, als man es frei von allen Beimengungen gewonnen hat.

Wässerige Kalilauge greift dasselbe nur langsam an. Man kann es damit schütteln und mehrere Stunden in Berührung lassen, ohne dass sich sein Volumen merklich vermindert. Von alkoholischer Kalilauge dagegen wird es sehr leicht unter Bildung von salpetrigsaurem Kali zersetzt.

Leitet man den Dampf desselben durch eine glühende Porzellanröhre, so zerlegt er sich in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Stickgas, Blausäure, kohlensaures Ammoniak, Kohle und andere Producte.

Durch Destillation über Chlorcalcium soll er sich damit partiell in Aethylchlorür und salpetrigsauren Kalk zerlegen.

Das salpetrigsaure Aethyloxyd ist isomer mit dem Glycocoll, $C_4H_5NO_4$. Seiner Zusammensetzung nach könnte man es auch als eine dem Nitrobenzol analoge Verbindung von Untersalpetersäure mit Aethyl betrachten. Es würde alsdann aber durch Schwefelwasserstoff in Aethylamin übergehen müssen. Nach E. Kopp wirkt Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel energisch auf Salpeteräther ein; es entsteht jedoch kein Aethylamin, sondern Alkohol und Ammoniak: $C_4H_5O.NO_3 + 6HS = C_4H_5O.HO + H_3N + 2HO + S$.

Salpeteräther-Weingeist; versüsster Salpetergeist; *Spiritus nitri dulcis*; *Spiritus nitrico-aethereus*, sind die Namen für eine in der Medicin häufig angewandte Auflösung von Salpeteräther in Alkohol, die man am besten durch Mischung von reinem, nach der Liebig'schen Vorschrift bereitetem Salpeteräther mit Alkohol darstellt. Gewöhnlich, dann aber nie von constanter Zusammensetzung, wird er durch Destillation von Salpetersäure mit einem Uebermaass von Alkohol gewonnen. Er enthält dann zugleich freie Säure, von welcher er durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali und Rectification befreit werden muss, ausserdem Essigäther und Aldehyd. Der Salpeteräther-Weingeist besitzt den Geruch und Geschmack des reinen salpetrigsauren Aethyloxyds und wird an der Luft leicht sauer. Das Präparat muss in kleinen, mit Glasstöpseln gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Verbindungen der Phosphorsäure mit Aethyloxyd.

Von den drei Modificationen der Phosphorsäure scheint nur die dreibasische Säure fähig zu sein, Aethyloxyd als Basis aufzunehmen; wenigstens haben von der ein- und zweibasischen Phosphorsäure weder zusammengesetzte Aetherarten noch Aethersäuren hervorgebracht werden können. Wir kennen gegenwärtig drei verschiedene Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure mit Aethyloxyd, ein neutrales phosphorsaures Aethyloxyd, worin alle drei Basisatome durch Aethyloxyd repräsentirt sind, und zwei den dreibasischen sauren phosphorsauren Salzen correspondirende saure Verbindungen, deren eine zwei At. und die andere 1 At. Aethyloxyd als Basis enthält. Wir unterscheiden sie mit den Namen Diäthyloxydphosphorsäure und Aethyloxydphosphorsäure, und drücken die rationelle Zusammensetzung dieser drei Verbindungen durch folgende rationelle Formeln aus:

Phosphorsaures Aethyloxyd . . . $3C_4H_5O.PO_5$,

Diäthyloxydphosphorsäure . . . $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$,

Aethyloxydphosphorsäure . . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2HO\end{matrix}\right\}PO_5$.

Die beiden letzten sind starke Säuren, welche ihr basisches Wasser

leicht gegen andere Basen austauschen, ohne jedoch zugleich auch das Aethyloxyd auszuwechseln. Selbst durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge verlieren sie ihren Gehalt an Aethyloxyd nicht. Sie zeigen in dieser Beziehung ein ähnliches Verhalten, wie die Aethyloxydschwefelsäure, sind übrigens viel beständiger als diese.

Phosphorsaures Aethyloxyd (Phosphorsäure-Aether).

Ist 1848 von Vögeli entdeckt. — Zusammensetzung: $3\,C_4H_5O\,.\,PO_5$. Es entsteht durch trockne Destillation der diäthyloxydphosphorsauren Salze, besonders des Bleisalzes (siehe weiter unten), in geringer Menge auch bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aether oder Alkohol.

Wenn das diäthyloxydphosphorsaure Bleioxyd in einer Retorte mit der Vorsicht erhitzt wird, dass die Temperatur des bei 180° schmelzenden Salzes 190° C. nicht ganz erreicht, so destillirt das phosphorsaure Aethyloxyd als eine wasserhelle Flüssigkeit über und äthyloxydphosphorsaures Bleioxyd bleibt in der Retorte zurück. Die Zersetzung lässt sich demnach durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:

$$2\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\PbO\end{matrix}\right\}PO_5\right)}_{\text{Diäthyloxydphosphorsaures Bleioxyd}} = \underbrace{3\,C_4H_5O\,.\,PO_5}_{\text{Phosphorsaures Aethyloxyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,PbO\end{matrix}\right\}PO_5}_{\text{Aethyloxydphosphorsaures Bleioxyd.}}$$

Der auf diese Weise erhaltene Phosphorsäureäther, welcher nur Spuren von Wasser beigemengt enthält, ist ein farbloses, angenehm ätherartig riechendes Liquidum, in Aether, Alkohol und sogar im Wasser löslich, von fadem, Ekel erregendem Geschmack. Er reagirt völlig neutral, siedet bei circa 100° C. Chlorcalcium zerfliesst darin und kann daher nicht zur Entwässerung desselben dienen. Im Uebrigen ist sein chemisches Verhalten noch wenig bekannt.

Diäthyloxydphosphorsäure.

Ebenfalls von Vögeli entdeckt. Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$. — Dieselbe bildet sich neben der Aethyloxydphosphorsäure durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aether und absoluten Alkohol, am besten und ergiebigsten, wenn man erstere bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einer Glasglocke mit absolutem Alkohol zusammenstellt und so allmälig durch den verdunstenden Alkohol vollständig zerfliessen lässt. Durch Eintragen der wasserfreien Phosphorsäure in Alkohol oder Aether unter äusserer Abkühlung wird weniger davon erhalten. Man verdünnt die zerflossene saure Masse mit der Vorsicht, dass sie sich nicht erhitzt, mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Blei-

oxyd und dampft die vom ungelöst gebliebenen phosphorsauren und äthyloxydphosphorsauren Bleioxyd abfiltrirte Salzlösung bei gelinder Wärme ein. Bei einer gewissen Concentration krystallisirt das diäthyloxydphosphorsaure Bleioxyd beim Erkalten in dem Caffein ähnlichen Gruppen aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol, der es beim Erkalten als seideglänzende, krystallinische Masse vollständig wieder fallen lässt, kann es leicht gereinigt werden.

Aus diesem Bleisalze lässt sich die Diäthyloxydphosphorsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung desselben leicht abscheiden. Die saure vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit hinterlässt jene beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure in Form eines unkrystallisirbaren Syrups, der jedoch etwas Aethyloxydphosphorsäure beigemengt enthält, da erstere gleich bei der Zersetzung des Bleisalzes eine partielle Umwandlung erleidet in Phosphorsäureäther und Aethyloxydphosphorsäure.

Die Diäthyloxydphosphorsäure besitzt eine stark saure Reaction, und verträgt weder im concentrirten noch verdünnten Zustande Erwärmen. Die dabei auftretenden Zersetzungsproducte sind die eben angegebenen. Beim Erhitzen der concentrirten Säure entweichen zuerst stechend saure Dämpfe, dann tritt deutlich der Geruch nach Phosphorsäureäther auf und zuletzt erfolgt heftiges Aufbrausen der Masse mit Hinterlassung von Phosphorsäure.

Die diäthyloxydphosphorsauren Salze sind, so weit die Erfahrung reicht, im Wasser löslich, wodurch diese Säure von der Aethyloxydphosphorsäure leicht zu unterscheiden und zu trennen ist. Sie werden am besten durch doppelte Zersetzung aus dem Bleisalze gewonnen. Ausser dem letzteren ist von denselben nur das Kalksalz genauer untersucht.

Diäthyloxydphosphorsaurer Kalk, $\left.\begin{matrix} 2\,C_4H_5O \\ CaO \end{matrix}\right\} . PO_5$, krystallisirt beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung in Wasser, oder beim freiwilligen Verdunsten derselben, in seideglänzenden Gruppen, aus verdünntem Alkohol in Nadeln. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, schwierig in verdünntem, wenig löslich in absolutem Alkohol. Durch Erhitzen verliert das Salz kein Wasser, sondern zersetzt sich, ohne zu schmelzen, in phosphorsaures Aethyloxyd, welches überdestillirt, und zurückbleibenden geschwärzten phosphorsauren Kalk.

Das Diäthyloxydphosphorsaure Bleioxyd, $\left.\begin{matrix} 2\,C_4H_5O \\ PbO \end{matrix}\right\} . PO_5$, dessen Bereitung schon oben angegeben ist, löst sich in Wasser, besonders in der Wärme, sowie in kaltem verdünnten und 40° warmem absoluten Alkohol leicht, in kaltem absoluten Alkohol dagegen sehr schwer. Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung schiesst es meist in schönen Nadeln an. Es schmilzt bei 180° C. und erstarrt wieder bei 175° C. zu einer sternförmig krystallinischen Masse. Doch lässt es sich nur sehr schwer ohne Zersetzung vollständig schmelzen; denn wie oben

S. 144 erwähnt, zerlegt es sich schon wenige Grade über seinem Schmelzpunkte unter Ausgabe von phosphorsaurem Aethyloxyd, wobei äthyloxydphosphorsaures Bleioxyd zurückbleibt. Wenn man über 200° C. erhitzt, so erhält man ein bräunliches, brenzlich riechendes Destillat. Dieses Salz liefert von allen diäthyloxydphosphorsauren Salzen die grösste Ausbeute an Phosphorsäureäther.

Das Barytsalz ist wie im Wasser, so auch in verdünntem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus beim vorsichtigen Verdampfen, am besten im Vacuum über Schwefelsäure, in Nadeln und Blättern. — Das Magnesiasalz ist schwierig, das Kupfersalz gar nicht zum Krystallisiren zu bringen; das Nickelsalz krystallisirt aus der warmen concentrirten Lösung in zu Gruppen vereinigten Blättern, die Krystallwasser enthalten.

Aethyloxydphosphorsäure (Aetherphosphorsäure).

Von Lassaigne 1820 entdeckt; später von Pelouze und Liebig genauer untersucht. — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . PO_5$.

Diese Säure bildet sich beim Vermischen von gleichen Theilen 95gradigen Alkohols und syrupsdicker Phosphorsäure. Das sich stark erhitzende Gemenge wird einige Zeit auf der Temperatur von 80° C. erhalten, nach etwa 24 Stunden mit der siebenfachen Menge Wasser verdünnt, darauf mit fein geschlämmtem kohlensaurem Baryt neutralisirt, und nachher so lange gekocht, bis der freie Alkohol verjagt ist. Aus der heiss filtrirten Salzlösung scheidet sich dann beim Erkalten der äthyloxydphosphorsaure Baryt krystallinisch ab. — Um daraus die freie Säure zu gewinnen, löst man das Salz wiederum in Wasser und fällt den Baryt genau durch Schwefelsäure aus. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Flüssigkeit kann durch Abdampfen zuerst bei gelinder Wärme, hernach im Vacuum über Schwefelsäure zur Consistenz eines Oeles concentrirt werden.

Die Aethyloxydphosphorsäure scheint ebensowenig wie die Diäthyloxydphosphorsäure zu krystallisiren. Sie ist ein farb- und geruchloses Liquidum von beissendem, stark saurem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Die verdünnte wässerige Lösung verträgt Siedhitze, ohne sich zu zersetzen. Wenn sie eine gewisse Concentration erlangt hat, so zerfällt sie beim Erhitzen, indem sie zunächst Aether und Alkohol, hernach ölbildendes Gas ausgiebt und durch Kohle geschwärzte Phosphorsäure hinterlässt. — Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die concentrirte Säure im Vacuum völlig unverändert. Sie ist demnach weit beständiger, als die Aethyloxydschwefelsäure.

Die verdünnte Aethyloxydphosphorsäure treibt nicht nur die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Leichtigkeit aus, sondern löst auch

Zink und Eisen schon in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung. Sie coagulirt Eiweiss, gleichgültig ob sie durch Einwirkung der gewöhnlichen oder der vorher geglühten Phosphorsäure auf Alkohol erzeugt ist. — Wie oben S. 144 erwähnt, entsteht die Aethyloxydphosphorsäure auch aus wasserfreier Phosphorsäure und absolutem Alkohol neben Diäthyloxydphosphorsäure und phosphorsaurem Aethyloxyd.

Die äthyloxydphosphorsauren Salze werden theils durch Neutralisation der freien Säure mit den Metalloxyden oder kohlensauren Basen, theils durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit den betreffenden schwefelsauren Verbindungen erhalten. Sie zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus und vertragen im trocknen Zustande meist eine Temperatur von 200° C. Für sich der trocknen Destillation unterworfen, geben sie keinen Aether; aber wenn man sie, mit Kalihydrat innig gemengt, vorsichtig erhitzt, so erhält man als Destillat Alkohol und Aether. Einige derselben, z. B. das Kalk-, Blei-, Silber-, Quecksilber- und Zinnoxydulsalz, sind im Wasser schwer löslich und unterscheiden sich dadurch von den analogen diäthyloxydphosphorsauren Salzen. Die übrigen Salze lösen sich meist leicht im Wasser. Saure äthyloxydphosphorsaure Salze von ähnlicher Constitution, wie das sogenannte Phosphorsalz, deren eines Basisatom Aethyloxyd, das zweite ein Metalloxyd und das dritte Wasser ist, sind bis jetzt ebensowenig dargestellt, als solche, welche zwei verschiedene Metalloxyde neben dem Aethyloxyd enthalten.

Aethyloxydphosphorsaurer Baryt, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,BaO\end{matrix}\right\}.PO_5+12HO$, auf die oben angegebene Weise dargestellt, krystallisirt in farblosen, kurzen, geraden rhombischen Säulen oder Tafeln, die an der Luft verwittern und durch Erhitzen bis 120° C. ihr Krystallwasser vollständig verlieren, ohne weitere Zersetzung zu erleiden. Völlig entwässert, zieht es aus der Luft Wasser wieder mit grosser Begierde an. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich und auch in kaltem Wasser wenig leicht löslich. Am reichlichsten löst es sich in Wasser von 40° C. Eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung setzt das Salz nicht nur beim Erkalten, sondern auch bei stärkerem Erhitzen krystallinisch, und zwar stets mit 12 At. Krystallwasser ab.

Aethyloxydphosphorsaurer Kalk, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,CaO\end{matrix}\right\}.PO_5+4HO$, schlägt sich beim Vermischen der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit Chlorcalciumlösung in glänzenden, glimmerartigen Blättchen nieder, ist schwierig in reinem, aber leicht in saurem Wasser löslich.

Aethyloxydphosphorsaures Bleioxyd, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,PbO\end{matrix}\right\}.PO_5$, scheidet sich ohne Krystallwasser als weisses krystallinisches Pulver aus, wenn man die Auflösung des Barytsalzes mit essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es zeichnet sich vor allen anderen durch seine Schwerlöslichkeit aus.

Das schwerlösliche, Wasser enthaltende Silbersalz wird auf gleiche Weise durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten und ist im Ansehen dem Kalksalze ähnlich. Das Strontiansalz krystallisirt schwierig und ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem, in Alkohol, der es aus der wässerigen Lösung fällt, unlöslich. Das Kali- und Natronsalz sind sehr leicht löslich im Wasser, und schwer krystallisirt zu erhalten. Die trocknen Krystalle zerfliessen an der Luft; beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser.

Der vorigen Säure reiht sich die von Cloez entdeckte Aethyloxydschwefelphosphorsäure, $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ 2 HO \end{matrix}\right\} . P(S_2 O_2)$, an, welche man ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach als Aethyloxydphosphorsäure betrachten kann, deren Phosphorsäure $^2/_5$ ihres Sauerstoffgehalts durch eine äquivalente Menge Schwefel ersetzt enthält. Sie entsteht beim Zusammenbringen von wasserhaltigem Alkohol mit Phosphorschwefelchlorid, der schweren öligen Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Phosphorsuperchlorid erhält. Aus 1 At. Phosphorschwefelchlorid, 1 At. Alkohol und 4 At. Wasser bilden sich 1 At. Aethyloxydschwefelphosphorsäure und 3 At. Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4 H_5 O . HO + P(S_2 Cl_3) + 4 HO = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ 2 HO \end{matrix}\right\} . P(S_2 O_3) + 3 H Cl.$$

Diese Säure sowie ihre Salze sind noch wenig untersucht. Letztere erhält man, nach Cloez, durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit, welche aus der Einwirkung von Phosphorschwefelchlorid auf Alkohol resultirt, mit Metalloxyden oder den entsprechenden kohlensauren Verbindungen. Sie sind meist leicht im Wasser löslich, krystallisirbar und müssen durch wiederholtes Umkrystallisiren von den gleichzeitig gebildeten Chloriden getrennt werden.

Das Barytsalz ist nach der Formel: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ 2 BaO \end{matrix}\right\} . P(S_2 O_3) + HO$ zusammengesetzt. Das Kali- und Natronsalz lassen sich am leichtesten direct durch Zersetzung des Phosphorschwefelchlorids mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge erhalten. Sie sind im Wasser sehr leicht löslich.

Wir haben im Obigen die unter den Namen Diäthyloxydphosphorsäure, Aethyloxydphosphorsäure und Aethyloxydschwefelphosphorsäure beschriebenen sauren Verbindungen und ihre Salze als wahre Salze der dreibasischen Phosphorsäure kennen gelernt, in denen zwei oder drei Atome Aethyloxyd als Basis enthalten sind. Der eigenthümliche Umstand, dass dieses Aethyloxyd weniger leicht als die übrigen Basisatome gegen andere Oxyde ausgetauscht werden kann, und demnach, wie es scheint, fester gebunden ist, hat zu der Vermuthung Veranlassung gegeben, dass

jenes gar nicht als Basis darin fungire, sondern, wie namentlich Berzelius von der Aethyloxydphosphorsäure annahm, mit der wasserfreien Phosphorsäure eine sogenannte gepaarte Säure bilde, die zweibasisch sei.

Abgesehen davon, dass wir aus den äthyloxydphosphorsauren Salzen, durch Erhitzen mit Kalihydrat, das Aethyloxyd in Form von Alkohol leicht abzuscheiden vermögen und dann gewöhnliche Salze der dreibasischen Phosphorsäure erhalten, so hat jene Annahme auch durch die spätere Entdeckung der Diäthyloxydphosphorsäure und des phosphorsauren Aethyloxyds sehr an Wahrscheinlichkeit verloren. Dass die äthyloxyd- und diäthyloxydphosphorsauren Salze das Aethyloxyd fester gebunden enthalten, als die anderen Basisatome, beobachten wir nicht bloss in ganz gleicher Weise bei der Aethyloxydschwefelsäure, sondern auch noch bei vielen anderen Aethylverbindungen. Gelingt es doch ebenfalls nicht, das Aethyl des Aethylchlorürs durch salpetersaures Silberoxyd oder durch Alkalien vom Chlor zu trennen.

Die Diäthyloxydphosphorsäure und Aethyloxydphosphorsäure lassen sich ausserdem, ähnlich der Aetherschwefelsäure, als Doppelsäuren betrachten, die erstere als $3\,HO\,.\,PO_5 + 2(3\,C_4H_5O\,.\,PO_5)$, letztere als $2(3\,HO\,.\,PO_5) + 3\,C_4H_5O\,.\,PO_5$, und erscheinen demnach als Verbindungen von phosphorsaurem Aethyloxyd mit dreibasischem Phosphorsäurehydrat in zwei verschiedenen Verhältnissen. Gegen diese Vorstellungsweise spricht zunächst der Umstand, dass das diäthyloxydphosphorsaure Bleioxyd beim Erhitzen nicht, wie man erwarten sollte, in 1 At. phosphorsaures Bleioxyd und 2 At. phosphorsaures Aethyloxyd zerfällt, sondern ätherphosphorsaures Bleioxyd hinterlässt, wobei nur die Hälfte seines Phosphorsäuregehalts in Form von phosphorsaurem Aethyloxyd überdestillirt (vergl. S. 144). — Ausserdem würde sich die in jenen Doppelsäuren vorhanden gedachte Phosphorsäure von der gewöhnlichen Phosphorsäure wesentlich dadurch unterscheiden, dass alle drei basische Wasseratome zugleich durch Kali und Natron ausgetrieben werden (äthyloxydphosphorsaures Natron $= 2(3\,NaO\,.\,PO_5) + 3\,C_4H_5O\,.\,PO_5$), obschon durch Sättigen der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure mit Natronlauge nur die Verbindung: $\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,PO_5$ erhalten wird. Nimmt man noch hinzu, dass die letztere Hypothese zu sehr complicirten Formeln führt, so möchte ihr auch in dieser Beziehung kein Vorzug einzuräumen sein.

Aethyloxydphosphorige Säure.

Wie die Phosphorsäure, so verbindet sich auch die phosphorige Säure mit Aethyloxyd zu äthyloxydphosphoriger Säure, wenn sie im *status nascens* mit Alkohol in Berührung gelangt. Eine dem phosphorsauren Aethyloxyd entsprechende Verbindung der phosphorigen Säure dagegen, nämlich ein neutrales phosphorigsaures Aethyloxyd, ist noch nicht bekannt.

Die bemerkenswerthe Thatsache, dass die phosphorigsauren Salze

ohne Ausnahme die Elemente des Wassers enthalten, und dass es nicht gelingt, ohne totale Zerstörung derselben Wasser daraus abzuscheiden, lässt vermuthen, dass dasselbe nicht als solches in den Salzen existire. Wenn es auch aus Mangel an Beobachtungen gegenwärtig nicht möglich ist, eine Ansicht über die Rolle zu begründen, welche der Wasserstoff in jenen Verbindungen spielt, so lässt sich darüber doch wenigstens eine Vermuthung aussprechen, zu welcher die neuesten Entdeckungen der sogenannten gepaarten Radicale, des Stibmethyls, Stannäthyls u. a., in Verbindung mit der kaum zu bezweifelnden Vorstellung, dass die Phosphorwasserstoffe Körper analoger Art seien, unmittelbar hinführen. Seitdem wir wissen, dass die in ihren chemischen Beziehungen dem Phosphor ähnlichen Elemente, Arsenik und Antimon, mit den Aetherradicalen sich zu neuen gepaarten Radicalen vereinigen, welche in der unorganischen Chemie sich zum Theil in dem Arsen- und Antimonwasserstoff repräsentirt finden, und da wir ähnliche gepaarte Kohlenstoffradicale in den fetten Säuren annehmen, die sich als Analoga des wasserstoffgepaarten Kohlenstoffs: $H^\frown C_2$, des Formyls, darstellen, so halte ich die Annahme durchaus nicht für allzu gewagt, dass ausser den bekannten Phosphorwasserstoffen noch ein anderer von der Zusammensetzung HP existire, und dass eben dieser das eigentliche Radical der phosphorigen Säure sei, während das bekannte Radical H_2P wahrscheinlich in der unterphosphorigen Säure auftritt. Die rationelle Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze würde hiernach durch die Formel: $2\,MO\,.\,H^\frown PO_4$, die der unterphosphorigsauren Salze durch $MO\,.\,H_2{}^\frown PO_3$ auszudrücken sein. Es ist zu beachten, dass auch hier, wie in so vielen anderen Fällen (vergl. S. 22) die Zahl der Sauerstoffatome, welche sich mit dem Phosphor zur höchsten Oxydationsstufe vereinigen, sich in demselben Verhältniss verringert, als die Zahl der Wasserstoffatome zunimmt, welche mit dem Phosphor zu neuen gepaarten Radicalen zusammentreten. Auffallender Weise nimmt auch mit dem Sauerstoffgehalt jener Verbindungen zugleich die Sättigungscapacität derselben ab, eine Erscheinung, die vielleicht auch einen tiefer liegenden Grund hat, als wir gegenwärtig vermuthen. — Eine weitere Stütze für die Ansicht, dass Phosphorwasserstoffe als wahre Radicale in den unterphosphorigsauren und phosphorigsauren Salzen enthalten sind, liesse sich vielleicht auch noch der Thatsache entlehnen, dass die trocknen Salze beider Säuren beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas ausgeben.

Wenden wir diese Hypothese auf die äthyloxydphosphorige Säure an, so entspricht ihrer Zusammensetzung die rationelle Formel:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}H^\frown PO_4$. Diese von Wurtz 1846 entdeckte Säure entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Alkohol. Man tropft in Alkohol von 90% unter beständiger Abkühlung von aussen Dreifach-Chlorphosphor, so lange derselbe noch eine lebhafte Reaction verursacht. Hierbei entstehen äthyloxydphosphorige Säure, Chlorwasserstoffsäure, Chloräthyl

und noch etwas freie phosphorige Säure als zufälliges Nebenproduct: $2(C_4H_5O.HO) + 2HO + PCl_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} . H^{\frown}PO_4 + C_4H_5Cl + 2HCl$. Die Chlorwasserstoffsäure und das Chloräthyl werden durch gelindes Erwärmen, am besten im luftverdünnten Raume entfernt, indem man zwischen die Luftpumpe und das die saure Flüssigkeit enthaltende Gefäss eine lange, mit Kalistückchen gefüllte Röhre einschaltet. Die zurückbleibende syrupartige Säure wird darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, wobei sich die phosphorige Säure als unlöslicher phosphorigsaurer Baryt ausscheidet. Die davon abfiltrirte Lösung enthält den äthyloxydphosphorigsauren Baryt, meist noch mit etwas Chlorbaryum gemengt. Um ihn davon zu trennen, dampft man im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und verdampft die vom ungelösten Chlorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit abermals im luftleeren Raume zur Trockne.

Aus der Lösung dieses Barytsalzes lässt sich die Säure mittelst Schwefelsäure abscheiden; allein es gelingt nicht, sie zu concentriren, noch in verdünntem Zustande lange zu erhalten; denn sie zersetzt sich äusserst leicht in Alkohol und phosphorige Säure.

Die äthyloxydphosphorigsauren Salze werden am besten durch doppelte Zersetzung aus jenem Barytsalz dargestellt. Sie sind zwar beständiger als die freie Säure, aber ebenfalls sehr geneigt, sich in Alkohol und phosphorige Säure zu zerlegen. Sie sind in Wasser löslich, grösstentheils amorph. Nur das Bleisalz krystallisirt.

Aethyloxydphosphorigsaures Kali, auf obige Weise aus dem Barytsalz dargestellt, trocknet beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zu einem nicht krystallisirbaren dicken Syrup ein.

Aethyloxydphosphorigsaurer Baryt, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\} . H^{\frown}PO_4$, dessen Darstellung bereits beschrieben ist, bildet eine in Wasser und Alkohol lösliche, weisse, brüchige Masse, die an der Luft zerfliesst. Durch Aether, worin das Salz unlöslich ist, wird es aus der alkoholischen Lösung gefällt. An der Luft erhält es sich bei Ausschluss von Feuchtigkeit unverändert; aber die wässerige Lösung erleidet nach und nach eine Zersetzung in Alkohol und sauren phosphorigsauren Baryt, der sich bei hinreichender Concentration in Krystallen abscheidet. In höherer Temperatur wird das Salz unter Aufblähen leicht und vollständig zerstört, indem zuerst brennbare Zersetzungsproducte des Aethyloxyds, später Phosphorwasserstoff auftreten, und ein rother Rückstand hinterbleibt, der ausser einer rothen, phosphorhaltigen Substanz, hauptsächlich aus phosphorsaurem Baryt besteht.

Aethyloxydphosphorigsaures Bleioxyd, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\PbO\end{matrix}\right\} . H^{\frown}PO_4$, wird am besten durch Neutralisation der aus dem Barytsalz durch Schwe-

felsäure frisch bereiteten Säure mit kohlensaurem Bleioxyd und nachheriges Abdampfen der filtrirten Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure erhalten. Es scheidet sich dann in glänzenden, fettig anzufühlenden Kryställchen ab, die sich an der Luft unverändert erhalten. Es ist auch in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich nach längerer Zeit unter Abscheidung von phosphorigsaurem Bleioxyd.

Das Kupfersalz trocknet im Vacuum zu einer weichen und zerfliesslichen blauen Masse ein, die sich nach und nach unter Ausscheidung von metallischem Kupfer zersetzt.

Ein unterphosphorigsaures Aethyloxyd ist bis jetzt noch nicht dargestellt.

Ueberchlorsaures Aethyloxyd.

Von Clark Hare und Boyle 1841 entdeckt. Von den Sauerstoffsäuren des Chlors ist die Ueberchlorsäure die einzige, welche mit Aethyloxyd verbunden werden kann.

Das überchlorsaure Aethyloxyd ist eine farblose, in Wasser untersinkende, damit nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süsslichem, hintennach beissendem Geschmack. Es ist mit Alkohol mischbar und wird aus dieser Lösung durch Wasser, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung, wieder gefällt. Alkoholische Kalilösung zerlegt es augenblicklich unter Abscheidung von überchlorsaurem Kali. Es ist im reinen Zustande äusserst leicht zersetzbar und explodirt nicht bloss durch Entzünden, Reiben oder Stossen, sondern zuweilen selbst ohne alle sichtliche äussere Veranlassung heftiger als irgend ein anderer Körper. Der kleinste Tropfen zerschmettert eine offene Porzellanschale, auf der er liegt, zu Pulver. Aus diesem Grunde hat das überchlorsaure Aethyloxyd auch nicht analysirt werden können; doch geht aus seiner Entstehungsweise wie aus seinem Verhalten gegen weingeistige Kalilauge deutlich hervor, dass wir es nach der Formel $C_4 H_5 O . Cl O_7$ zusammengesetzt zu betrachten haben.

Es gelingt nicht, wie Weppen nachgewiesen hat, diese Aetherart durch Destillation von Alkohol mit concentrirter Ueberchlorsäure zu gewinnen, da in diesem Falle nur gewöhnlicher Aether entsteht. Man erhält sie jedoch leicht durch Destillation eines innigen Gemenges gleicher Atomgewichtsmengen von trocknem überchlorsauren Baryt und krystallisirtem ätherschwefelsauren Baryt, von welchem man jedoch wegen der Gefahr einer Explosion höchstens 5 Gramme auf einmal anwenden darf. Es darf aus demselben Grunde ebenfalls nicht unterlassen werden, die Destillation hinter einem Bretterschirme vorzunehmen, dessen Oeffnungen zum Beobachten mit dicken Glasplatten bedeckt sind, und die Hände durch dicke lederne Handschuhe zu schützen.

Die kleine Retorte, welche obige Mischung enthält, taucht man nebst

einem Thermometer in ein Oelbad, welches durch eine leicht bewegliche Spirituslampe von unten allmälig erhitzt wird. Mit dem Hals derselben ist ein durch Eiswasser kalt gehaltener kleiner Kühlapparat verbunden, welcher in eine unten zugeschmolzene Glasröhre mündet, die als Vorlage dient und ebenfalls mit Eis umgeben sein muss. Wenn die Temperatur des Oelbades 100° C. anfängt zu übersteigen, so beginnt die Zersetzung. Man darf dann nur sehr allmälig stärker erhitzen, aber nicht stärker, als bis 170° C. Bei gehöriger Berücksichtigung dieser Bedingungen ist eine Gefahr der Explosion weniger leicht zu befürchten. Weit gefährlicher ist die Handhabung des gewonnenen Destillationsproductes selbst. Man vermischt dasselbe, ohne das Gefäss unmittelbar mit der Hand zu fassen, mit absolutem Alkohol, mit welchem das überchlorsaure Aethyloxyd eine so wenig explosive Lösung bildet, dass dieselbe selbst beim Entzünden ruhig verbrennt, fällt von dieser Lösung jedesmal einen kleinen Theil mit Wasser und bringt diese wässerige Flüssigkeit auf ein benetztes Filter, von dem das Wasser abtropft, während jener Aether als ein Tropfen darauf zurückbleibt. Auffallender Weise kann man ihn mit Wasser bis zum Sieden desselben erhitzen, ohne dass er explodirt.

Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aethyloxyd.

Die **Borsäure** und **Kieselsäure** verbinden sich beide mit Aethyloxyd in verschiedenen Verhältnissen zu indifferenten Körpern, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von den übrigen Aetherarten wesentlich darin abweichen, dass sie bald mehr bald weniger Aethyloxyd mit den Säuren verbunden enthalten, als in den eigentlichen neutralen Salzen vorhanden sein müsste. Wir kennen bis jetzt von der Borsäure die Verbindungen $3\,C_4H_5O\,.\,BO_3$; $2\,C_4H_5O\,.\,3\,BO_3$; $C_4H_5O\,.\,BO_3$ und $C_4H_5O\,.\,2\,BO_3$, welche man zur Unterscheidung basisches, anderthalb, neutrales und saures borsaures Aethyloxyd nennen kann, und von der Kieselsäure drei Verbindungen $3\,C_4H_5O\,.\,SiO_3$ (basisches kieselsaures Aethyloxyd), $3\,C_4H_5O\,.\,2\,SiO_3$ (halbbasisches kieselsaures Aethyloxyd) und $3\,(C_4H_5O)\,.\,4\,SiO_3$ (saures kieselsaures Aethyloxyd). Diese sehr ungewöhnlichen Zusammensetzungen erinnern an die ebenso complicirten Verbindungsverhältnisse der mineralischen Silicate. Es ist sehr wahrscheinlich, dass einige jener Aetherarten nicht einfache Verbindungen, sondern Doppelverbindungen sind. Uebrigens fussen gegenwärtig noch alle Versuche, die näheren Glieder dieser muthmaasslichen Doppelverbindungen zu bestimmen, nur auf individuellen Ansichten. Wenn z. B. der Aether $3\,C_4H_5O\,.\,4\,SiO_3$ als Doppelverbindung von $2\,(C_4H_5O\,.\,SiO_3) + C_4H_5O\,.\,2\,SiO_3$ hingestellt wird (**Berzelius**), so hat diese Vorstellungsweise für jetzt nicht mehr Berechtigung als eine andere, wie sie z. B. die Formel: $2\,C_4H_5O\,.\,3\,SiO_3 + C_4H_5O\,.\,SiO_3$ ausspricht, da keine derselben aus der Bildungsweise und dem chemischen Verhalten

des kieselsauren Aethyloxyds, noch endlich aus Analogien ein Argument für sich entlehnen kann. Es bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten, über obige Verbindungsverhältnisse Licht zu verbreiten.

Borsaures Aethyloxyd.

Es sind vier verschiedene Verbindungen der Borsäure und des Aethyloxyds dargestellt, ein basisches, ein anderthalb, ein neutrales und ein saures borsaures Aethyloxyd.

Das basische borsaure Aethyloxyd, $3 C_4 H_5 O . BO_3$, ist von Ebelmen und Bouquet 1846 entdeckt.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, ziemlich angenehmem Geruch und gewürzhaftem, brennendem, zugleich bitterem Geschmack, siedet unverändert bei 119° C. Sein specif. Gewicht beträgt 0,8849 bei 0° C. Es ist entzündlich und verbrennt mit grüner Flamme, unter Erzeugung eines weissen Rauchs von Borsäure, ohne einen Rückstand zu hinterlassen (Ebelmen). Nach Bowman soll jedoch geschmolzene Borsäure zurückbleiben. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, ebenso in Wasser, in letzterem jedoch nicht ohne Zersetzung; denn schon nach wenigen Augenblicken beginnt Borsäure daraus sich abzusetzen, unter gleichzeitiger Bildung von Alkohol. Dieselbe Veränderung erleidet es auch an der Luft.

Obige Verbindung entsteht durch Einleiten von dreifach Chlorbor in absoluten Alkohol. Man verfährt am besten so, dass man über ein inniges Gemenge von wasserfreier Borsäure und Kohle (am besten Lampenruss), welches in einer langen, engen Porzellanröhre zum Glühen erhitzt ist, in langsamem Strome trocknes Chlorgas leitet, das frei werdende Gemenge von Chlorborgas und Kohlenoxyd durch ein mit feiner Kupferfeile gefülltes Rohr streichen und dann in einen von aussen stark abgekühlten Liebig'schen Kaliapparat treten lässt, welcher absoluten Alkohol enthält. Durch die Kupferfeile soll das Chlor, welches leicht unverbunden mit fortgeht, zurückgehalten werden. Das Borchlorid wird unter Wärmeentwickelung absorbirt, während das Kohlenoxydgas unzersetzt hindurchstreicht. Man sieht alsbald die Flüssigkeit sich trüben, und auf dem mit Salzsäure gesättigten Alkohol sich dann eine klare, leichtere Schicht absondern, deren Menge rasch zunimmt, und welche den Borsäure-Aether enthält. In diesem Zeitpunkt fängt Salzsäuregas an, in Strömen zu entweichen.

Wenn die obere Schicht sich zu vermehren aufhört, wird die Operation unterbrochen, jene abgenommen, mit einigen Tropfen absoluten Alkohols vermischt und aus einer tubulirten Retorte mit eingesetztem Thermometer destillirt. Zuerst geht Alkohol und Salzsäure weg; sobald die rasch steigende Siedetemperatur 115 C.° erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt, und das zwischen 115° und 125° C. Uebergehende gesondert aufgefangen. Durch wiederholte fractionirte Destillation dieses Produc-

tes erhält man den Borsäure-Aether rein und von constantem Siedepunkt (119° C.).

Seine Bildung ist durch folgende Gleichung zu erklären:

$$3(C_4H_5O \cdot HO) + BCl_3 = 3(C_4H_5O) \cdot BO_3 + 3HCl.$$

Uebrigens scheint dieses basische borsaure Aethyloxyd nicht die einzige Verbindung zu sein, welche sich aus dem Alkohol und Chlorbor erzeugt. Der Rückstand, welcher bei der fractionirten Destillation des Rohproductes in der Retorte bleibt, nachdem die Siedetemperatur 125° C. erreicht hat, bildet nach dem Erkalten eine durchsichtige, feste, glasige Masse von sehr bitterem Geschmack, jedoch wesentlich verschieden von dem jenes basischen borsauren Aethyloxyds, dem es übrigens sehr ähnlich riecht. Es wird nicht so leicht, wie dieses, vom Wasser zerlegt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $2(C_4H_5O) \cdot 3BO_3$.

Die oben erwähnten drei anderen Verbindungen der Borsäure mit Aethyloxyd entstehen durch directe Einwirkung der Borsäure auf Alkohol (Ebelmen). Fein gepulverte wasserfreie Borsäure mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols übergossen, erhitzt sich auf 50° C. Wird das Gemisch mit eingesenktem Thermometer destillirt, bis der Siedepunkt auf 110° C. gestiegen ist, das Destillat zurückgegossen und nochmals auf 110° C. erhitzt, so verwandelt sich während dessen die Borsäure in eine aufgequollene Masse, welche die anfangs noch darüber schwimmende Flüssigkeit nach 24 Stunden vollkommen einsaugt. Wenn man diesen halb festen, zuvor zerkleinerten Rückstand mit wasserfreiem Aether 24 Stunden lang digerirt und dann die von der ausgeschiedenen Borsäure abgegossene klare ätherische Lösung in einer Retorte so lange auf 100° C. erhitzt, bis nur noch in grösseren Zwischenräumen Tropfen in die Vorlage überfliessen, so bleibt ein klares, syrupartiges Liquidum zurück, welches 2 At. Aethyloxyd auf 3 At. Borsäure enthält (Städeler) und demnach dieselbe Zusammensetzung hat, wie die feste glasige Masse, welche bei der Destillation des rohen basischen borsauren Aethyloxyds in der Retorte als Rückstand hinterbleibt (siehe oben). Wenn diese syrupartige Flüssigkeit wirklich eine feste chemische Verbindung ist, so würde man sie

Anderthalb Borsäure-Aether, $2C_4H_5O \cdot 3BO_3$, nennen können. Ueber ihr Verhalten gegen Alkohol wird gleich weiter die Rede sein. Diese Verbindung ist weder krystallisirbar, noch unzersetzt flüchtig. Wenn man sie in einem trocknen Luftstrome auf 100° C. erhitzt, so findet anfangs eine sehr merkliche Gewichtsabnahme statt, bis der Verlust einem Aequivalent neutralen borsauren Aethyloxyds gleichkommt. Später bleibt das Gewicht zwar auch nicht constant; allein der weitere Gewichtsverlust ist verhältnissmässig unbedeutend (Städeler). Der Rückstand ist seiner Zusammensetzung nach

Zweifach Borsäure-Aether, $C_4H_5O \cdot 2BO_3$. Er bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine durchsichtige, etwas weiche, glasartige

Masse von schwach ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack. Er brennt mit schön grüner, Dämpfe von Borsäure ausstossender Flamme und hinterlässt einen Rückstand von geschmolzener Borsäure; ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar; zersetzt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung in sich ausscheidende Borsäure und Alkohol. Dieselbe Veränderung erleidet er an feuchter Luft. Zwischen 40° — 50° C. wird er klebend; über 200° C. an der Luft erhitzt, stösst er weisse Nebel aus, und zerlegt sich in noch höherer Temperatur unter Aufblähen in Alkohol, ölbildendes Gas und Borsäure. Da er, wie angeführt, durch anhaltendes Erhitzen bei 100° C. im trocknen Luftstrome am Gewicht noch verliert, und da dieser Verlust beim Erhitzen bis auf 200° C. noch beträchtlicher wird, so ist es leicht erklärlich, weshalb Ebelmen, der nur das auf 200° C. erhitzte Präparat untersuchte, bei der Analyse stets zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff fand.

Die Bildung des zweifach Borsäure-Aethers erhellt aus folgender Gleichung: $2\,C_4H_5O\,.\,3\,BO_3 = C_4H_5O\,.\,2\,BO_3 + C_4H_5O\,.\,BO_3$. Sowohl der zweifach, wie der anderthalb Borsäure-Aether lassen sich als Verbindungen von neutralem borsauren Aethyloxyd mit wasserfreier Borsäure in verschiedenen Verhältnissen betrachten:

$$2\,C_4H_5O\,.\,3\,BO_3 = 2\,(C_4H_5O\,.\,BO_3) + BO_3,$$
$$C_4H_5O\,.\,2\,BO_3 = C_4H_5O\,.\,BO_3 + BO_3.$$

Das neutrale borsaure Aethyloxyd, $C_4H_5O\,.\,BO_3$, entsteht nach Städeler, durch Zersetzung des syrupartigen anderthalb Borsäure-Aethers mit absolutem Alkohol. Werden beide mit einander gemischt, so scheidet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Borsäurehydrat ab, welches sich nach kurzem Erwärmen zu einer compacten Masse vereinigt, von der die Flüssigkeit leicht klar abgegossen werden kann. Um den Ueberschuss von Alkohol daraus zu verjagen, wird dieselbe einige Zeit auf 100° C. erhitzt, wobei sich meist noch etwas Borsäurehydrat abscheidet. Das hiervon abgegossene leicht bewegliche Liquidum hat die Zusammensetzung des neutralen borsauren Aethyloxyds. Uebrigens stimmt es in seinen Eigenschaften mit dem basischen borsauren Aethyloxyd nahe überein. Seine Bildung lässt sich durch die Gleichung: $2\,(2\,C_4H_5O\,.\,3\,BO_3) + C_4H_5O\,.\,HO = 5\,(C_4H_5O\,.\,BO_3) + HO\,.\,BO_3$ leicht erklären. Ob dasselbe flüchtig und unverändert destillirbar sei, ist nicht angegeben.

Kieselsaures Aethyloxyd.

Wir kennen drei Verbindungen der Kieselsäure mit Aethyloxyd, ein basisches, halbbasisches und saures kieselsaures Aethyloxyd.

Basisches kieselsaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O\,.\,SiO_3$, von Ebelmen 1846 entdeckt, entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf Siliciumchlorid.

Es ist eine farblose, klare Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch und scharfem Geschmack; hat ein specifisches Gewicht von 0,933 bei 20° C., siedet bei 165°; seine Dampfdichte beträgt 7,32. Es brennt mit leuchtender Flamme, welche dabei sehr fein zertheilte Kieselsäure als Staub ausgiebt. Im Wasser, auf dem es schwimmt, ist es unlöslich, zersetzt sich jedoch damit nach längerer Zeit in Alkohol und Kieselsäure, welche sich gallertartig abscheidet. Dieselbe Veränderung erfolgt an feuchter Luft. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt.

Schwefelsäure scheidet aus dem basisch kieselsauren Aethyloxyd sogleich Kieselsäure ab, und vereinigt sich mit dem Aethyloxyd zu Aetherschwefelsäure. — Auch Fluorwasserstoffsäure bewirkt eine rasche Zersetzung unter Ausstossung von Fluorsiliciumdämpfen; ebenso trocknes Chlorgas, welches damit chlorhaltige Producte erzeugt von noch unbekannter Zusammensetzung. — Aus seiner Auflösung in alkoholischer Kalilauge scheiden Säuren gelatinöse Kieselsäure ab. Alkoholische Ammoniakflüssigkeit löst es ebenfalls, jedoch nicht ohne Zersetzung; sie gesteht nach einiger Zeit durch sich ausscheidende gallertartige Kieselsäure.

Die Darstellung des basisch kieselsauren Aethyloxyds geschieht am besten so, dass man auf eine abgewogene Menge Chlorsilicium in kleinen Portionen nach und nach die gleiche Gewichtsmenge Alkohol giesst. Jeder Tropfen Alkohol bewirkt eine sehr lebhafte Reaction und Entwickelung salzsaurer Dämpfe, welche soviel Wärme bilden, dass die übrigens klar und farblos bleibende Flüssigkeit eine bedeutende Temperaturerniedrigung erfährt. Die Gasentwickelung hört auf, wenn eben so viel Alkohol zugesetzt ist, als das Gewicht des Chlorsiliciums beträgt. Man fügt dann noch $^1/_{10}$ vom Gewicht des schon angewandten Alkohols mehr hinzu und destillirt aus einer mit eingesetztem Thermometer versehenen Retorte. Zuerst entweicht viel Salzsäuregas, und bei etwa 90° eine kleine Quantität eines stark sauren, flüssigen Products; wenn die alsdann sehr rasch steigende Temperatur 160° C. erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt, und die zwischen 160° und 180° C. in sehr reichlicher Menge übergehende Flüssigkeit gesondert aufgefangen. War der angewandte Alkohol vollkommen wasserfrei, so bleibt fast nichts in der Retorte zurück.

Dieses Destillat ist gewöhnlich schwach sauer von Salzsäure; man fügt deshalb ein wenig absoluten Alkohol zu, destillirt aufs Neue, wobei zuerst die Salzsäure mit den Alkoholdämpfen übergeht, und sammelt wiederum nur das zuletzt (zwischen 165° und 170° C.) Uebergehende. Durch neue fractionirte Destillation erhält man dann jene Aetherart rein und von constanter Siedetemperatur (165°). Ihre Bildung wird durch die Gleichung: $3\,(C_4H_5O\,.\,HO) + SiCl_3 = 3\,C_4H_5O\,.\,SiO_3 + 3\,HCl$ leicht erklärt.

Halbbasisches kieselsaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O\,.\,2\,SiO_3$,

ist wie die vorhergehende Verbindung eine farblose, jedoch viel weniger leicht bewegliche Flüssigkeit als jene. Es besitzt einen nur schwachen Geruch und Geschmack, ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich mit demselben sehr langsam. Aether und Alkohol lösen es in allen Verhältnissen auf. Es hat ein specif. Gewicht von 1,079 bei 24° C., siedet bei circa 360° C., ist brennbar, lässt sich jedoch nicht entzünden, wenn es nicht zuvor ziemlich stark erhitzt war.

Das halbbasische kieselsaure Aethyloxyd entsteht auf ähnliche Weise wie der basische Aether, nämlich durch Einwirkung von Chlorsilicium auf wasserhaltigen Alkohol, wenn man auf Chlorsilicium, in einer tubulirten Retorte, eine Mischung von 1 At. absolutem Alkohol und 1 At. Wasser tropft in dem Verhältniss, dass auf 2 At. des ersteren 3 At. der letzteren Mischung kommen, oder in dem Gewichtsverhältniss von 100 Thln. Chlorsilicium, 57 Thln. absolutem Alkohol und 11 Thln. Wasser. Auch hier entweicht Salzsäuregas in Menge. Die in der Retorte befindliche Masse lässt sich bis auf 350° C. erhitzen, ohne dass eine erhebliche Menge eines flüchtigen Productes übergeht. In diesem Augenblick wird das Quecksilberthermometer herausgenommen, die Vorlage gewechselt, und dann stärker erhitzt, worauf alsbald das halbbasische kieselsaure Aethyloxyd als ein farbloses Product in reichlicher Menge überdestillirt. In der Retorte bleibt gewöhnlich etwas farblose, sehr poröse Kieselsäure zurück. Obige Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $3(C_4H_5O \,.\, HO) + 3HO + 2SiCl_3 = 3C_4H_5O \,.\, 2SiO_3 + 6HCl$.

Diese Aetherart lässt sich auch direct aus dem vorigen basischen kieselsauren Aethyloxyd gewinnen, wenn man eine abgewogene Menge davon in einer Mischung gleicher Aequivalente von absolutem Alkohol und Wasser auflöst, nämlich in dem Verhältniss von 2 At. des basischen Aethers und 3 At. dieses wasserhaltigen Alkohols, und hernach destillirt. Das Wasser vereinigt sich hierbei mit der Hälfte des im basisch kieselsauren Aethyloxyd enthaltenen zu Aethyloxydhydrat, welches sich zwischen 90° und 100° C. vollständig verflüchtigt. Der Siedepunkt der zurückbleibenden Masse steigt dann rasch auf 350° C., und bei einer wenige Grade höheren Temperatur destillirt halbbasischer Aether über. Jene Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung: $2(3C_4H_5O \,.\, SiO_3) + 3(C_4H_5O \,.\, HO) + 3HO = 3C_4H_5O \,.\, 2SiO_3 + 6(C_4H_5O \,.\, HO)$.

Eine dritte Verbindung der Kieselsäure mit Aethyloxyd, welche auf die gleiche Menge Aethyloxyd doppelt soviel Kieselsäure enthält, als der halbbasische Kieselsäureäther, und deshalb

Saures kieselsaures Aethyloxyd, $3C_4H_5O \,.\, 4SiO_3$, genannt ist, entsteht, wenn man zu dem halbbasischen Aether, oder zu dem bei der Darstellung des letzteren zwischen 200° und 350° C. übergehenden Product ein wenig wasserhaltigen Alkohol fügt und destillirt. Zuerst geht Alkohol über, dann bei circa 360° C. eine gewisse Menge halbbasischen

Kieselsäureäthers. Die Destillation wird in dem Augenblicke unterbrochen, wo die rückständige Flüssigkeit anfängt, klebrig zu werden, was man leicht an der Schwierigkeit erkennt, womit die Gasblasen aufsteigen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen, durchsichtigen, etwas gelblichen Masse von glasigem Bruch. Diese ist das saure kieselsaure Aethyloxyd. Seine Entstehung erhellt aus folgender Gleichung: $2(3\,C_4H_5O\,.\,2\,SiO_3) + 3(C_4H_5O\,.\,HO) + 3\,HO = 3\,C_4H_5O\,.\,4\,SiO_3 + 6\,(C_4H_5O\,.\,HO)$.

Es ist in wasserfreiem Alkohol und Aether, sowie in den beiden anderen Kieselsäureäthern vollkommen löslich, in Wasser unlöslich. Bei 100° C. wird es weich, so dass sich die Kanten an Bruchstücken abrunden. In höherer Temperatur zerlegt es sich in halbbasisches kieselsaures Aethyloxyd, welches abdestillirt, und zurückbleibende Kieselsäure.

Kohlensaures Aethyloxyd.

Kohlensäureäther, 1836 von **Ettling** entdeckt. — **Zusammensetzung**: $C_4H_5O\,.\,CO_2$.

Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von angenehmem, erfrischendem Geruch und brennendem, aromatischem Geschmack, mit Alkohol und Aether mischbar, unlöslich in Wasser. Es hat ein specif. Gewicht von 0,975 bei 19° C.; siedet bei 125°; ist schwer entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 4,090 (**Cahours**); es enthält demnach 1 Vol. Aethyloxyd und 1 Vol. Kohlensäure von 2 Vol. auf 1 Vol. condensirt:

1 Vol Aethyloxyddampf . . .	2,559
1 Vol. Kohlensäure	1,523
1 Vol. kohlensaures Aethyloxyd .	4,082.

Das kohlensaure Aethyloxyd kann auf verschiedene Weise erhalten werden; am reichlichsten gewinnt man es aus dem oxalsauren Aethyloxyd durch Zersetzung mittelst Kalium oder Natrium. Man bringt in reines, wasserfreies, oxalsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O\,.\,C_2O_3$, eine farblose Flüssigkeit, deren Eigenschaften weiter unten beschrieben werden, Natriumkugeln und erwärmt gelinde, so dass das Metall aus der Natronschale, mit der es gewöhnlich bedeckt ist, herausschmilzt. Es bilden sich dann bei fortgesetztem Erhitzen um das Natrium gelbe Flocken, die allmälig an Volumen zunehmen und zuletzt dunkelroth werden. Wenn die Temperatur auf 130° C. gestiegen ist, beginnt eine lebhafte Entwicklung von Kohlenoxydgas, dem etwas Wasserstoff und Kohlenwasserstoff beigemengt ist. Das Erwärmen wird unter wiederholtem Zusatz von Natrium so lange fortgesetzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Es bleibt dann eine syrupartige, eigenthümlich riechende, dunkelrothe Masse zurück, die beim Erkalten steif wird. Wenn man dieselbe alsdann mit Wasser übergiesst, so scheidet sich das kohlensaure Aethyloxyd auf der Oberfläche der nun

rothbraun gefärbten wässerigen Lösung als leichtere Flüssigkeit ab. Dieselbe wird abgehoben, mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet, und destillirt, wobei zuerst Alkohol und Aether übergehen. Wenn die Siedetemperatur 125° C. erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt und das spätere Destillat gesondert aufgefangen. Kleine Beimengungen von noch unzersetztem oxalsauren Aethyloxyd lassen sich durch Rectification dieses Destillats über Natrium entfernen.

Es ist unmöglich, auf die vorliegenden Thatsachen eine Erklärung des obigen Zersetzungsprocesses zu basiren, auch wenn man hinzunimmt, dass etwas oxalsaures Natron gebildet wird und dass ausserdem eine kohlenstoff- und sauerstoffreiche Natronverbindung zurückbleibt, aus welcher Säuren eine humusartige Säure, Nigrinsäure genannt, und Ameisensäure abscheiden. Die Zerlegung des oxalsauren Aethyloxyds in kohlensaures Aethyloxyd und Kohlenoxyd würde sehr einfach sein, wenn nicht gleichzeitig das Natrium oxydirt würde. Es bleibt späteren Forschungen vorbehalten, jenes Dunkel aufzuhellen.

Das kohlensaure Aethyloxyd entsteht ausserdem, jedoch nur in geringer Menge, durch Einwirkung von Wasser auf chlorkohlensaures Aethyloxyd unter Erzeugung von Salzsäure und Kohlensäure:

$$C_4H_5O.\begin{cases}CO\,Cl\\CO_2\end{cases} + HO = C_4H_5O.CO_2 + HCl + CO_2.$$

Ferner bildet sich dasselbe gleichzeitig mit carbaminsaurem Aethyloxyd und Salmiak durch Zersetzung des Alkohols mittelst flüssigen Chlorcyans bei Gegenwart von Wasser, nach folgender Gleichung: $2(C_4H_5O.HO) + Cy\,Cl + 2HO = 2(C_4H_5O.CO_2) + H_4NCl$. Aus einer Auflösung von Chlorcyan in wasserhaltigem Alkohol scheidet sich, besonders wenn Sonnenlicht oder Wärme von 80° C. mitwirkt, nach einigen Tagen Chlorammonium ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann carbaminsaures Aethyloxyd, kohlensaures Aethyloxyd, Chloräthyl und noch freien Alkohol, die durch Destillation getrennt werden können. Zuerst gehen Chloräthyl und Alkohol über, dann nach Beseitigung des aufs Neue ausgeschiedenen Salmiaks, bei 130° C. das kohlensaure Aethyloxyd und zuletzt bei 180° carbaminsaures Aethyloxyd (Wurtz).

Endlich kann man dasselbe auch durch Destillation gleicher Atomgewichte von äthyloxydkohlensaurem Kali und äthyloxydschwefelsaurem Kali: $(KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + (KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3) = 2(C_4H_5O.CO_2) + 2(KO.SO_3)$ gewinnen.

Verwandlungen des kohlensauren Aethyloxyds. — Alkoholische Kalilauge zersetzt das kohlensaure Aethyloxyd leicht in kohlensaures Kali, welches sich unlöslich abscheidet, und Alkohol. — In wässerigem Ammoniak löst es sich langsam auf und zerlegt sich damit in carbaminsaures Aethyloxyd und Alkohol: $2(C_4H_5O.CO_2) + H_3N = C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CO_2\end{cases} + C_4H_5O.HO$. — **Chlorgas** erzeugt mit dem kohlensauren Aethyloxyd zwei verschiedene Substitutionsproducte, worin

zwei und fünf Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind, je nachdem es im zerstreuten oder im directen Sonnenlichte darauf einwirkt, nämlich das kohlensaure Dichloräthyloxyd und das kohlensaure Perchloräthyloxyd (Cahours).

Kohlensaures Dichloräthyloxyd,

zweifach gechlortes kohlensaures Aethyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O.CO_2$. Diese Verbindung entsteht, wenn man in eine, reines kohlensaures Aethyloxyd enthaltende Retorte im zerstreuten Lichte Chlorgas leitet. Dasselbe wird anfangs unter Wärmeentwicklung vollständig absorbirt, und nach einiger Zeit fängt Salzsäure an, in reichlicher Menge zu entweichen, worauf man die Flüssigkeit allmälig bis 80° C. erhitzt. Wenn bei dieser Temperatur das fortwährend eingeleitete Chlorgas unverändert hindurchgeht, unterbricht man die Gasentwicklung und treibt nun bei 75° C. durch einen Strom von Kohlensäure das freie Chlor und die Chlorwasserstoffsäure aus. Das Product wird darnach mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Das so gewonnene kohlensaure Dichloräthyloxyd bildet ein farbloses, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches Liquidum von stechendem Geruch. Auch an feuchter Luft bleibt es unverändert. Alkohol löst es auf. Es kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Sein Verhalten gegen Kalilauge ist nicht untersucht, doch lässt sich vermuthen, dass es dadurch in essigsaures und kohlensaures Kali und in Chlorkalium zerlegt wird.

Kohlensaures Perchloräthyloxyd.

Fünffach gechlortes kohlensaures Aethyloxyd, $C_4Cl_5O.CO_2$, entsteht, wenn man durch kohlensaures Dichloräthyloxyd oder Kohlensäureäther (drei bis vier Tage lang bei Anwendung von etwa 10 Grm.) trocknes Chlorgas leitet, während die Flüssigkeit von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird. Sie verwandelt sich dabei unter reichlicher Salzsäureentbindung in eine feste krystallinische Masse, die vom beigemengten Chlor und Salzsäuregas durch einen Strom von trockner Kohlensäure befreit, zur weiteren Reinigung zwischen Fliesspapier ausgepresst, dann mit einer kleinen Menge Aether rasch gewaschen, abermals zwischen Papier gepresst und zuletzt in dem luftleeren Raume über Schwefelsäure einige Tage getrocknet wird. So gereinigt stellt das kohlensaure Perchloräthyloxyd weisse Krystallnadeln dar, dem sogenannten fünffach gechlorten Aethyloxyd sehr ähnlich. Es besitzt einen schwachen Geruch, schmilzt bei 86° — 88° C. und erstarrt wieder bei 63° — 65° C. zu einer krystallinischen Masse. Es lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen, noch unverändert in Alkohol lösen. Wie es sich gegen Wasser und Aether verhält, ist nicht bekannt. Nach Malaguti erleidet es durch Wärme, Kalilauge, Ammoniak und Alkohol folgende

Zersetzungen. Beim **Erhitzen** bis zum Sieden zerfällt das kohlensaure Perchloräthyloxyd in seine näheren Bestandtheile, Kohlensäure und Perchloräthyloxyd, welches letztere sich im Abscheidungsmomente sogleich in das sogenannte Chloraldehyd (Trichloracetoxylchlorid) und Kohlensesquichlorid umwandelt: $2(C_4Cl_5O.CO_2) = (C_2Cl_3)^\frown C_2, O_2Cl + 2C_2Cl_3 + 2CO_2$.

Kochende Kalilauge zerlegt es in ähnlicher Weise in Kohlensäure und fünffach gechlortes Aethyloxyd, welches hierbei jedoch nicht als solches frei wird, sondern sofort durch Austausch zweier Atome Chlor gegen zwei Atome Sauerstoff in Chlorkalium und trichloressigsaures Kali zerfällt, welches letztere durch die überschüssige Kalilauge wieder in kohlensaures und ameisensaures Kali und Chlorkalium umgewandelt wird, so dass man als Endpunkte jener Zersetzung nur Chlorkalium, kohlensaures und ameisensaures Kali erhält:

$$\underbrace{C_4Cl_5O.CO_2}_{\text{Kohlensaures Perchloräthyloxyd}} + KO = \underbrace{C_4Cl_5O}_{\text{Perchloräther}} + KO.CO_2,$$

$$\underbrace{C_4Cl_5O}_{\text{Perchloräther}} + 3KO = \underbrace{KO.(C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3}_{\text{Trichloressigsaures Kali}} + 2KCl,$$

$$\underbrace{KO.(C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3}_{\text{Trichloressigsaures Kali}} + 5KO + HO = \underbrace{KO.H^\frown C_2, O_3}_{\text{Ameisensaures Kali}} + 2(KO.CO_2) + 3KCl.$$

Ammoniakgas wird vom kohlensauren Perchloräther leicht absorbirt. Derselbe erwärmt sich damit und erweicht. Wenn man alsdann gelinde erwärmt, so erfolgt alsbald eine lebhafte Reaction. Unter starker Wärmeentwickelung entweicht ein dicker weisser Rauch, jedoch kein Wasser, und die dann gebräunte Masse wird wieder fest. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier von einer beigemengten öligen Substanz befreit, besteht sie aus Salmiak, durch etwas Paracyan braun gefärbt, und einem in Aether mit gelber Farbe löslichen Körper, der sich beim freiwilligen Verdunsten desselben als eine voluminöse, blättrige, fettig anzufühlende Substanz von bitterem Geschmack absetzt, die sich in heissem Wasser löst, worauf beim Erkalten ein Körper in farrenkrautähnlich zusammengewachsenen Blättern krystallisirt. **Malaguti**, welcher denselben nach der Formel: $C_{10}H_6Cl_7N_2O_3$ zusammengesetzt betrachtet (*Annales de Chimie et de Physique* [3.] T. XVI, p. 38. ff.), nennt ihn Chlorocarbethamid, so wie das durch Einwirkung von Ammoniak auf diesen Körper erhaltene Ammoniaksalz, chlorocarbethaminsaures Ammoniak. Obschon diese scheinbar complicirten Zersetzungsverhältnisse bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt sind, so hat doch die von **Gerhardt** ausgesprochene Vermuthung grosse Wahrscheinlichkeit, dass die

von Malaguti Chlorocarbethamid genannte Substanz nichts Anderes, als unreines, sogenanntes Trichloracetamid (Trichloracetoxylamid) und das daraus gewonnene Ammoniaksalz trichloracetylsaures Ammoniumoxyd ist. Wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung des Ammoniaks auf kohlensaures Perchloräthyloxyd aus der Kohlensäure und dem Ammoniak Carbamid gebildet wird, so erhält obige Zersetzung durch folgende Gleichung einen einfachen Ausdruck:

$$\underbrace{(C_4Cl_5O \,.\, CO_2)}_{\text{Kohlensaures Perchloräthyloxyd}} + 4\,H_3N = \underbrace{(C_2\,Cl_3)^\frown C_2\,O_2, H_2\,N}_{\text{Trichloracetamid}} + 2\,H_4\,N\,Cl + \underbrace{CO, H_2\,N.}_{\text{Carbamid.}}$$

Mit flüssigem Ammoniak zersetzt sich das kohlensaure Perchloräthyloxyd unter Zischen und Wärmeentwickelung in ähnliche Producte, Trichloracetamid, trichloracetylsaures Ammoniak und dessen Zersetzungsproducte, kohlensaures Ammoniak und Salmiak.

Alkohol löst das kohlensaure Perchloräthyloxyd unter schwacher Erwärmung und Zersetzung in Salzsäure, trichloracetylsaures und kohlensaures Aethyloxyd: $C_4\,Cl_5\,O \,.\, C\,O_2 + 2\,(C_4\,H_5\,O \,.\, H\,O) = 2\,H\,Cl + C_4H_5O \,.\, (C_2\,Cl_3)^\frown C_2, O_3 + C_4\,H_5\,O \,.\, C\,O_2$, welche letztere durch Wasser in Gestalt eines schweren, aromatischen Oels abgeschieden werden. Durch Behandlung desselben mit wässerigem Ammoniak wird das trichloracetylsaure Aethyloxyd schnell zerstört, während das kohlensaure Aethyloxyd fast ganz unverändert bleibt.

Aethyloxydkohlensäure.

Aetherkohlensäure. Wie die Schwefelsäure bildet auch die Kohlensäure mit Aethyloxyd ausser dem neutralen kohlensauren Aethyloxyd eine Aethersäure, welche jedoch so wenig beständig ist, dass sie im freien Zustande als $HO \,.\, CO_2 + C_4H_5O \,.\, CO_2$ noch nicht hat dargestellt werden können. Auch von ihren Salzen ist bis jetzt nur ein einziges bekannt, das äthyloxydkohlensaure Kali, welches indess ebensowenig, wie die entsprechenden äthyloxydschwefelsauren Salze durch directe Vereinigung ihrer näheren Bestandtheile, nämlich von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Aethyloxyd sich darstellen lässt.

Das äthyloxydkohlensaure Kali, $KO \,.\, CO_2 + C_4H_5O \,.\, CO_2$, entsteht, nach Dumas und Peligot, durch Einleiten von trockner Kohlensäure in eine Auflösung von stark geglühtem Kalihydrat in absolutem Alkohol. Die Flüssigkeit darf sich dabei nicht erhitzen, was sich einfach dadurch vermeiden lässt, dass man von Zeit zu Zeit wasserfreien Aether auf dieselbe giesst, durch dessen rasche Verdunstung in dem unabsorbirt hindurchströmenden Gase Kälte erzeugt wird. Nach und nach scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Kali und äthyloxydkohlensaurem Kali aus. Man setzt alsdann der Flüssigkeit, ohne sie von dem Niederschlag zu trennen, ein gleiches Volu-

men wasserfreien Aether hinzu, der das noch aufgelöste ätherkohlensaure Kali vollständig ausfällt, filtrirt und schüttelt die auf dem Filter bleibende Masse mit absolutem Alkohol, welcher das letztere Salz löst, alles kohlensaure Kali dagegen ungelöst lässt. Aus der filtrirten alkoholischen Lösung fällt Aether das ätherkohlensaure Kali wieder rein aus. Es muss rasch filtrirt und getrocknet werden. Ebenfalls müssen Alkohol sowohl, wie Aether absolut wasserfrei sein, da die kleinste Menge von Wasser eine partielle Zersetzung jenes Salzes und Bildung von kohlensaurem Kali bewirkt, welches im Aeusseren sich nicht davon unterscheiden lässt.

Das äthyloxydkohlensaure Kali bildet perlmutterglänzende, krystallinische Blättchen, in absolutem Alkohol löslich, in Aether unlöslich. In Berührung mit Wasser zerfällt es augenblicklich in Alkohol und zweifach kohlensaures Kali. An der Luft erhitzt, brennt es mit Flamme. Der trocknen Destillation unterworfen, entweichen neben Kohlensäure brennbare Gase und eine geringe Menge einer ätherischen Flüssigkeit, die vielleicht kohlensaures Aethyloxyd ist. Als Rückstand bleibt ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle.

Chlorkohlensaures Aethyloxyd,

Chlorkohlensäureäther, Chlorkohlenoxydäther, Chloroxycarbonäther. Von Dumas 1833 entdeckt; kann auf verschiedene Weise erhalten werden, am einfachsten durch directe Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Alkohol.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . \begin{cases} CO\,Cl \\ CO_2 \end{cases}$.

Es ist ein klares, dünnflüssiges, in Wasser untersinkendes Liquidum, von erstickendem, zu Thränen reizendem Geruch. Mit viel Luft verdünnt, riecht es ziemlich angenehm. Es hat ein specif. Gewicht von 1,139 bei 15° C., siedet bei 94° C., ist in Alkohol löslich, in kaltem Wasser unlöslich, von warmem Wasser wird es theilweise zersetzt, daran erkennbar, dass dieses eine saure Reaction annimmt. Seine Dampfdichte beträgt 3,823 (Dumas). Wollte man es als eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit Chlorkohlenoxyd betrachten, so würde 1 Vol. Chlorkohlensäureäther $^1/_2$ Vol. kohlensaures Aethyloxyd und $^1/_2$ Vol. Chlorkohlenoxyd, ohne Condensation verbunden enthalten:

$^1/_2$ Vol. kohlensaures Aethyloxyd . . .	2,045
$^1/_2$ Vol. Chlorkohlenoxyd	1,712
1 Vol. chlorkohlensaures Aethyloxyd .	3,757.

Es brennt unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen mit grüner Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf; beim Erwärmen macht sie Salzsäure daraus frei, und zuletzt tritt Schwärzung ein unter Entbindung eines brennbaren Gases. — In wässerigem Ammoniak löst es sich unter

bedeutender Erhitzung, indem es sich damit in Chlorammonium und carbaminsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix} \right.$ zerlegt: $C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} CO\,Cl \\ CO_2 \end{matrix} \right. + 2\,H_3N = C_4\,H_5\,O . \left\{ \begin{matrix} C\,O, H_2\,N \\ C\,O_2 \end{matrix} \right. + H_4NCl.$

Das chlorkohlensaure Aethyloxyd wird auf folgende Weise dargestellt. Man bringt in eine etwa 15 Liter fassende, mit Chlorkohlenoxydgas gefüllte Glasflasche 30 Grm. absoluten Alkohol. Derselbe absorbirt jenes Gas unter Wärmeentwickelung und verwandelt sich in eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten theilt, eine obere stark saure und eine untere, welche unreiner Chlorkohlensäureäther ist. Sie wird mit einem gleichen Volumen Wasser geschüttelt, worauf man die untere Schicht für sich über Chlorcalcium und Bleioxyd, um Wasser und Salzsäure zu entfernen, aus dem Wasserbade destillirt. Das übergegangene chlorkohlensaure Aethyloxyd kann dann durch wiederholte Destillation mit eingesenktem Thermometer leicht rein und von constantem Siedepunkte erhalten werden.

Die obige Bildungsweise erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_4\,H_5\,O.HO + 2\,CO\,Cl = C_4\,H_5\,O . \left\{ \begin{matrix} C\,O\,Cl \\ C\,O_2 \end{matrix} \right. + H\,Cl.$$

Dasselbe bildet sich ebenfalls neben trichloressigsaurem Aethyloxyd durch Zersetzung des Perchlorameisenäthers mittelst Alkohol nach folgender Gleichung: $C_4Cl_5O . Cl^\frown C_2, O_3 + 2\,(C_4H_5O . HO) = C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} C\,O\,Cl \\ C\,O_2 \end{matrix} \right. + C_4\,H_5\,O . (C_2\,Cl_3)^\frown C_2, O_3 + 2\,HCl.$ Von dem schwerer flüchtigen, erst bei 164° C. siedenden trichloressigsauren Aethyloxyd ist es durch fractionirte Destillation leicht zu trennen.

Auch das oxalsaure Trichlormethyloxyd, $C_2\,Cl_3\,O . C_2\,O_3$, erleidet durch Alkohol eine ähnliche Zersetzung in oxalsaures Aethyloxyd, chlorkohlensaures Aethyloxyd und Salzsäure: $C_2\,Cl_3\,O . C_2O_3 + 2\,(C_4H_5O . H\,O) = C_4\,H_5\,O . C_2\,O_3 + C_4\,H_5\,O . \left\{ \begin{matrix} C\,O\,Cl \\ C\,O_2 \end{matrix} \right. + 2\,H\,Cl.$ Die beiden ersteren scheiden sich wie vorhin auf Zusatz von Wasser aus und werden ebenfalls durch fractionirte Destillation getrennt.

Seiner Zusammensetzung nach und auf Grund seiner Entstehung aus dem Perchlorameisenäther könnte man das chlorkohlensaure Aethyloxyd auch als chlorameisensaures Aethyloxyd nach der Formel: $C_4H_5O . Cl^\frown C_2, O_3$ betrachten. Indessen findet diese Ansicht in dem chemischen Verhalten desselben keinerlei Stütze.

Carbaminsaures Aethyloxyd.

Syn. Urethan. Von Dumas 1833 entdeckt. — Zersetzungsproduct des chlorkohlensauren Aethyloxyds durch Ammoniak.

Zusammensetzung: $C_6H_7NO_4 = C_4H_5O . \begin{cases} CO, H_2N \\ CO_2. \end{cases}$ Es lässt sich seiner Zusammensetzung wie seiner Bildungsweise gemäss als chlorkohlensaures Aethyloxyd betrachten, worin das Chloratom gegen Amid ausgetauscht ist. — Dumas nahm früher sein Atomgewicht doppelt so hoch an $= C_{12}H_{14}N_2O_8$ und betrachtete es als eine Verbindung von 2 At. kohlensaurem Aethyloxyd und 1 At. Harnstoff $= 2(C_4H_5O . CO_2) + C_2N_2H_4O_2$, daher der Name Urethan. Es ist zugleich isomer mit dem Sarkosin und Lactamid, ferner mit der im freien Zustande ebensowenig, wie das Carbaminsäurehydrat dargestellten Carbäthylaminsäure: $HO . \begin{cases} CO, \begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix} \Big\} N \\ CO_2 \end{cases}$, deren Aethylammoniumoxydsalz durch Einwirkung von wasserfreier Kohlensäure auf Aethylamin entsteht.

Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz und leicht in grossen, schönen Krystallen zu erhalten, die farblos sind, schon unter 100° C. schmelzen und sich bei 180° C. unverändert destilliren lassen. Das ölige Destillat erstarrt zu einer blättrig krystallinischen, dem Wallrath ähnlichen Masse. Mit Wasser destillirt, zersetzt es sich theilweise unter Freiwerden von kohlensaurem Ammoniak. Es ist leicht in kaltem und warmem Wasser löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren völlig neutral. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 3,08.

Man erhält das carbaminsaure Aethyloxyd durch Auflösen von chlorkohlensaurem Aethyloxyd in überschüssigem wässerigen Ammoniak, wobei sich die Masse leicht so stark erhitzt, dass sie aufkocht. Beide zerlegen sich hierbei geradezu in carbaminsaures Aethyloxyd und Chlorammonium (s. S. 165). Um diese zu trennen, wird die gemeinschaftliche Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand aus einer Retorte im Oelbad destillirt, worauf das carbaminsaure Aethyloxyd als ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel übergeht.

Dasselbe bildet sich gleichfalls aus dem kohlensauren Aethyloxyd neben Alkohol, wenn man es mit dem gleichen Volumen flüssigen Ammoniaks längere Zeit in Berührung lässt. Indem dieses dann nach und nach verschwindet, erhält man eine homogene Flüssigkeit, die beim Abdampfen im Vacuum reines carbaminsaures Aethyloxyd hinterlässt.

Wie schon oben (s. S. 160) erwähnt, entsteht das carbaminsaure Aethyloxyd zugleich mit kohlensaurem Aethyloxyd durch Einwirkung von flüssigem Chlorcyan auf wasserhaltigen Alkohol. Wenn nach beendeter Zersetzung die vom gebildeten Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit destillirt wird, so geht zuerst Chloräthyl und kohlensaures Aethyloxyd über; zuletzt, wenn der Siedepunkt 180° C. erreicht hat, sublimirt reines

carbaminsaures Aethyloxyd. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung: $C_4H_5O \,.\, HO + C_2NCl + 2\,HO = C_4H_5O \,.\, \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix} \right. + HCl.$

Oxalsaures Aethyloxyd.

Syn. Oxaläther, Kleeäther, kleesaures Aethyloxyd. Ist schon von Bergmann beobachtet, von Thenard zuerst rein dargestellt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \,.\, C_2O_3$.

Das oxalsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von gewürzhaftem Geruch und schwach zusammenziehendem Geschmack. Es hat bei + 7° C. ein specif. Gewicht von 1,09, siedet bei 184° C.; seine specif. Wärme beträgt 0,457. Es ist in Aether und Alkohol leicht löslich, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt, welches nur eine sehr geringe Menge davon aufnimmt. Es zersetzt sich jedoch mit Wasser langsam schon in der Kälte, beim Erhitzen ziemlich rasch in Oxalsäure und Alkohol. Seine Dampfdichte beträgt 5,0. In 1 Vol. seines Dampfes sind demnach 1 Vol. Aethyloxydgas und 1 Vol. Oxalsäuredampf von 2 Vol. zu 1 Vol. condensirt enthalten.

1 Vol. Aethyloxydgas	2,559
1 Vol. Oxalsäuredampf	2,492
1 Vol. oxalsaures Aethyloxyd	5,051.

Die Darstellung des oxalsauren Aethyloxyds gelingt auf verschiedene Weise; am einfachsten und in reichlichster Menge erhält man dasselbe durch directe Einwirkung von Alkohol auf Oxalsäure, indem man letztere in einer tubulirten Retorte auf 180° — 200° C. erhitzt und dann durch eine in den Tubulus eingesetzte, unten verengte Trichterröhre absoluten Alkohol tropfenweise zufliessen lässt. Es destillirt der Oxaläther, mit etwas Alkohol und Oxalsäure gemengt, in die Vorlage über, und zwar soll man davon auf diese Weise aus 100 Thln. Oxalsäure gegen 80 Thle. erhalten (Chancel).

Nach Liebig bildet sich schon bei viel niederer Temperatur Oxaläther zugleich mit Aethyloxydoxalsäure aus Alkohol und Oxalsäure, wenn man eine heiss gesättigte alkoholische Lösung von verwitterter Oxalsäure, welche nachher wieder Krystalle von letzterer absetzt, längere Zeit an einem 40° — 50° C. warmen Orte stehen lässt. Schon nach mehreren Tagen sieht man die Menge der abgesetzten Krystalle sich vermindern und im Verlaufe mehrerer Monate verschwinden sie ganz. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann Oxaläther ab.

Nach Dumas und Boullay erhält man denselben durch Destillation von 1 Thl. saurem oxalsauren Kali mit einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäure. Zuerst geht Alkohol nebst Aether, hernach eine ölige, zu Boden sinkende Flüssigkeit über, die viel Oxal-

äther enthält. Das gesondert aufgefangene erste Destillat wird in die Retorte zurückgegossen, abermals mit dem sauren Rückstande destillirt und dies noch einmal wiederholt. Das gesammte Destillat wird mit Wasser geschüttelt und zur Verdunstung des freien Aethers eine Zeitlang der Luft ausgesetzt. Der auf diese Weise bereitete Oxaläther soll meist noch schweres Weinöl (schwefelsaures Aethyloxyd) beigemengt enthalten.

Um den nach einer der obigen Methoden dargestellten Oxaläther von den gewöhnlichen Beimengungen, Alkohol und Oxalsäure, zu befreien, schüttelt man ihn zunächst mit Wasser, welches, nachdem sich jenes wieder abgesetzt hat, rasch abgegossen wird*). Er wird darauf, äusserlich vom Wasser befreit, in einer Retorte mit fein zerriebenem Bleioxyd erhitzt, bis die Temperatur auf 184° C. gestiegen ist. Die noch vorhandene freie Oxalsäure wird hierbei von dem Bleioxyd gebunden, und der durch Wasser nicht völlig fortgenommene Alkohol und Aether verdampfen. Der in der Retorte zurückbleibende Oxaläther wird von der festen Masse abgegossen und für sich rectificirt, bis man ein constantes, bei 184° C. siedendes Product erhält.

Verwandlungen des oxalsauren Aethyloxyds. Wie schon erwähnt, wird dasselbe vom Wasser, besonders beim Erhitzen, in Alkohol und Oxalsäurehydrat, zersetzt. Dieselbe Veränderung bewirken viel schneller Kali- oder Natronlauge, auch Kalk- und Barytwasser. Alkoholische Kalilösung erzeugt bei vorsichtigem Zusatz zu einer alkoholischen Lösung des Oxaläthers daraus Alkohol und äthyloxydoxalsaures Kali (s. unten Aethyloxydoxalsäure). — Wässeriges Ammoniak verwandelt sich damit bei fortgesetztem Schütteln vollständig und leicht in Oxamid und Alkohol: $C_4H_5O . C_2O_3 + H_3N + HO = C_2O_2, H_2N + C_4H_5O . HO$. Eine ähnliche Veränderung bewirkt mit trocknem Ammoniakgas gesättigter absoluter Alkohol beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Oxaläther. Das gebildete Oxamid scheidet sich hierbei jedoch nicht ab, sondern verbindet sich im Augenblicke der Entstehung mit einem anderen Atom unveränderten oxalsauren Aethyloxyds zu oxaminsaurem Aethyloxyd (Oxamethan): $2(C_4H_5O . C_2O_3)$

$$+ H_3N = C_4H_5O . \left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix}\right. + C_4H_5O . HO.$$

Kalium und Natrium zerlegen das oxalsaure Aethyloxyd, wie schon oben (S. 159) beschrieben, in kohlensaures Aethyloxyd, Kohlenoxyd und andere Producte von nicht genau ermittelter Zusammensetzung. Vielleicht bildet sich hierbei ausser jenen Zersetzungsproducten zuerst Aethyloxyd-Natron, welches dann mit dem im Ueberschuss vorhandenen oxalsauren Aethyloxyd weiter in Wechselwirkung tritt (Gmelin). Die

*) Das in diesem Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst bleibende oxalsaure Aethyloxyd kann mit Vortheil noch zur Darstellung von Oxamid verwandt werden, welches sich auf Zusatz von wässerigem Ammoniak sogleich als weisses Krystallpulver abscheidet.

ursprüngliche Zersetzung liesse sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken: $2 (C_4 H_5 O . C_2 O_3) + Na = Na O . C_4 H_5 O + C_4 H_5 O . CO_2 + 3 CO$.

Chlorgas, welchem das oxalsaure Aethyloxyd bei gewöhnlicher Temperatur und im schwachen zerstreuten Lichte hartnäckig widersteht, entzieht ihm bei gleichzeitiger Mitwirkung von Wärme und des directen Sonnenlichtes sämmtliche Wasserstoffatome und verwandelt es in eine neue Aetherart, welche als Oxaläther betrachtet werden kann, dessen 5 Wasserstoffatome durch 5 Chloratome substituirt sind (Malaguti). Es ist dies

Oxalsaures Perchloräthyloxyd.

Fünffach gechlortes oxalsaures Aethyloxyd, Chloroxaläther, Perchloroxaläther. Von Malaguti 1840 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4 Cl_5 O . C_2 O_3$. — Leitet man trocknes Chlorgas in eine Oxaläther enthaltende tubulirte Retorte, welche in kochendes Wasser taucht und zugleich von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird, so tritt nach 1 — 2 Stunden Entwickelung von Salzsäuredämpfen ein, die bis zu Ende fortdauert; nach 25 — 30 Stunden wird die Flüssigkeit (bei Anwendung von 250 Grm. Oxaläther) syrupartig, und nach ohngefähr 90 Stunden beginnt der Perchloroxaläther sich in Krystallen abzuscheiden, deren Menge rasch zunimmt. Wenn dieselben anfangen, den ferneren Durchgang des Chlors zu hindern, so muss der darüber stehende noch flüssige Aether abgegossen und für sich weiter mit Chlorgas behandelt werden, bis zuletzt fast Alles erstarrt ist.

Die gesammte krystallinische Masse wird, um die noch anhängende flüssige Substanz zu entfernen, zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier stark gepresst, bis dieses nicht mehr fettig wird, dann zerrieben und auf einem Filter mit essigsaurem Methyloxyd ausgewaschen, so lange das Ablaufende Lackmuspapier noch röthet. Andere ätherische Flüssigkeiten sind zum Waschen weniger geeignet, da sie die Krystalle leicht zersetzen. Die rückständige Masse wird aufs Neue zwischen Fliesspapier gepresst, dann noch 48 Stunden mit Wasser in Berührung gelassen, auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. — Da der auf diese Weise dargestellte Perchloroxaläther in Folge des wiederholten Pressens zwischen Fliesspapier mit Papierfasern verunreinigt ist, so schlägt Malaguti vor, denselben in kleinen Mengen (3 — 4 Decigramme) auf der inneren Wand einer 5 — 6 Centimeter im Durchmesser haltendem Platinschale kreisförmig und in dem weitesten Abstande von einander zu vertheilen, und dann die auf eine metallische Unterlage gestellte Schale durch eine Spirituslampe vorsichtig zu erhitzen. Die rasch schmelzende Masse fliesst auf den Boden der Schale, während die Papierfasern und sonstige Beimengungen an den Wänden haften bleiben. Der Perchloroxaläther erleidet zwar durch die

Schmelzwärme eine partielle Zersetzung; allein, da die geschmolzene Schicht sehr dünn ist, so können die Zersetzungsproducte, welche dicke, erstickende Dämpfe bilden, vollständig entweichen.

Der geschmolzene Perchloroxaläther erstarrt nach dem Erkalten zu einer farb-, geruch- und geschmacklosen krystallinischen Masse, welche vollkommen neutral reagirt. Frisch bereitet ist er durchsichtig, nach einiger Zeit wird er weiss und undurchsichtig. Er schmilzt bei 144°C., jedoch nicht ganz ohne Zersetzung, besonders wenn man versucht, grössere Mengen auf ein Mal zum Schmelzen zu bringen, ist im Wasser unlöslich, wird aber, sehr lange der feuchten Luft ausgesetzt, sauer, rauchend und endlich flüssig. Alkohol, Methyloxydhydrat, Amyloxydhydrat und Terpentinöl zersetzen ihn augenblicklich, weniger leicht Aether und essigsaures Aethyloxyd, am wenigsten essigsaures Methyloxyd.

Verwandlungen des oxalsauren Perchloräthyloxyds. In einer Retorte erhitzt, beginnt es schon wenige Grade über dem Schmelzpunkt sich zu zersetzen; bei 280°C. destillirt Trichloracetoxylchlorid (Chloraldehyd) in die Vorlage über, während gleichzeitig ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd entweicht: $C_4Cl_5O . C_2O_3 = (C_2Cl_3)^\frown C_2O_2Cl + COCl + CO$. Dieselbe Veränderung erleidet es auch schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Aufbewahren, selbst in einer zugeschmolzenen Glasröhre.

Kochende Kalilauge löst den Perchloroxaläther unter Zersetzung auf, indem daraus oxalsaures Kali, trichloracetylsaures Kali und Chlorkalium gebildet werden: $C_4Cl_5O . C_2O_3 + 4KO = KO . C_2O_3 + KO . (C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3 + 2KCl$. Da die Trichloracetylsäure durch Kochen mit Kalilauge selbst wieder zersetzt wird in Kohlensäure und Formylchlorid, welches letztere seinerseits wiederum durch Kali in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt wird, so ist es erklärlich, dass alle diese Zersetzungsproducte neben einander auftreten.

Durch Alkohol erleidet der Perchloroxaläther eine etwas complicirte Zerlegung, indem eine Reihe verschiedener Producte entsteht, deren relative Menge wesentlich abhängt von der Stärke des Alkohols sowohl, wie von der Zersetzungstemperatur. Beim Zusammenbringen beider erfolgt ein schwaches, von der Entwicklung von etwas Kohlenoxydgas (dem noch Kohlensäure und Chloräthyl beigemengt ist) herrührendes Aufbrausen. Die Flüssigkeit erhitzt sich, während der Perchloroxaläther verschwindet, und erhält ein gelbliches Ansehen. Sie trübt sich alsdann auf Zusatz von Wasser und setzt ein schwach gefärbtes Oel ab, das wasserfreie saure oxalsaure Perchloräthyloxyd ($C_4Cl_5O . 2C_2O_3$), mit oxalsaurem Aethyloxyd gemengt. Die darüber stehende, wässerige saure Lösung enthält Oxalsäure, Salzsäure, Perchloräthyloxydoxalsäure ($HO . C_2O_3 + C_4Cl_5O . C_2O_3$) und Trichloracetylsäure, $HO . (C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3$. Wie es scheint, gehen bei jener Zersetzung zwei verschiedene Processe gleichzeitig neben einander her. Man kann sich vorstellen, dass einerseits 2 At. oxalsaures Perchloräthyloxyd sich mit 2 At. Alkohol zerle-

gen in 1 At. saures oxalsaures Perchloräthyloxyd, 1 At. Chloracetylsäurehydrat, 2 At. Aethylchlorür und Wasser; andererseits 1 At. oxalsaures Perchloräthyloxyd mit 2 At. Alkohol in 1 At. oxalsaures Aethyloxyd, 1 At. Trichloracetylsäurehydrat, 1 At. Chloräthyl und 1 At. Chlorwasserstoffsäure, wie folgende Gleichungen verdeutlichen:

$$\underbrace{2(C_4Cl_5O.C_2O_3)}_{\text{Oxalsaures Perchloräthyloxyd}} + \underbrace{2(C_4H_5O.HO)}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4Cl_5O.2C_2O_3}_{\text{Saures oxalsaures Perchloräthyloxyd}}$$

$$+ \underbrace{HO.(C_2Cl_3)^\frown C_2,O_3}_{\text{Trichloracetylsäurehydrat}} + \underbrace{2C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + HO.$$

$$\underbrace{C_4Cl_5O.C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Perchloräthyloxyd}} + \underbrace{2(C_4H_5O.HO)}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O.C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Aethyloxyd}} +$$

$$\underbrace{HO.(C_2Cl_3)^\frown C_2,O_3}_{\text{Trichloracetylsäurehydrat}} + \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + HCl.$$

Ein Theil der entstandenen Trichloracetylsäure findet sich unter den Zersetzungsproducten wahrscheinlich als trichloracetylsaures Aethyloxyd. Das beobachtete Kohlenoxydgas nebst Kohlensäure, welche in geringer Menge gasförmig entweichen, verdanken ihre Entstehung vielleicht einem unwesentlichen secundären Zersetzungsprocess.

Analoge Zersetzungen wie der Alkohol bringen Methyloxydhydrat und Amyloxydhydrat hervor, welche damit die jenen Aethylverbindungen entsprechenden Methyl- und Amyl-Aether liefern.

Trocknes Ammoniakgas wird von fein gepulvertem oxalsauren Perchloräthyloxyd unter Wärmeentwickelung absorbirt. Ausser einem übelriechenden Dampfe, welcher entweicht, steigen weisse Nebel auf, die sich im Retortenhalse zu Flocken condensiren. Zuletzt findet sich derselbe grösstentheils mit spiegelnden Blättchen angefüllt, während die Wände des Retortenbauches mit einer gelblichen krystallinischen Kruste bedeckt sind. Alles zusammen wird dann in kochendem Wasser gelöst, aus dem sich beim Erkalten prismatische Nadeln von oxaminsaurem Perchloräthyloxyd: $C_4Cl_5O.\left\{\begin{matrix}C_2O_2,H_2N\\C_2O_3\end{matrix}\right.$ absetzen, die durch wiederholte Krystallisation zu reinigen sind. In der Mutterlauge bleibt Salmiak zurück und eine kleine Menge einer beim weiteren Verdampfen in Gestalt von gelben, sehr harten Kugeln mit glatter Oberfläche und glasigem Bruche sich absetzenden Substanz von nicht näher ermittelter Zusammensetzung. Letztere enthält Stickstoff, entwickelt aber erst beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak.

Nach dem gewöhnlichen Verhalten der gechlorten zusammengesetzten Aetherarten zu schliessen, darf man vermuthen, dass Trichloraceta-

mid sich unter obigen Zersetzungsproducten finde, und vielleicht in dem zuletzt genannten Körper vorhanden sei. Unter dieser Voraussetzung würde die Zerlegung des oxalsauren Perchloräthyloxyds durch Ammoniak nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\underbrace{2\,(C_4Cl_5O \,.\, C_2O_3)}_{\text{Oxalsaures Perchlor-äthyloxyd}} + 4\,H_3N = \underbrace{C_4Cl_5O \,.\left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix}\right.}_{\text{Oxaminsaures Perchlor-äthyloxyd}} + \underbrace{(C_2Cl_3)^\frown C_2O_2, H_2N}_{\text{Trichloracetamid}} + 2\,H_4NCl.$$

Wässeriges Ammoniak bewirkt die nämliche Zersetzung, liefert jedoch weniger oxaminsaures Perchloräthyloxyd, dagegen etwas Oxamid. Die Einwirkung ist sehr heftig, jeder Tropfen oxalsaures Trichloräthyloxyd, welcher in die Ammoniaklösung fällt, bringt starkes Zischen hervor.

Aethyloxydoxalsäure.

Aetheroxalsäure, Aetherkleesäure. Von Mitscherlich 1833 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO \,.\, C_2O_3 + C_4H_5O \,.\, C_2O_3$. — Diese Aethersäure lässt sich eben so wenig, wie die übrigen, durch directe Vereinigung von Oxalsäurehydrat und oxalsaurem Aethyloxyd darstellen.

Man erhält diese Verbindung jedoch leicht aus dem oxalsauren Aethyloxyd, wenn man die Auflösung desselben in absolutem Alkohol unter beständigem Umrühren genau mit soviel einer alkoholischen Kalilauge versetzt, als erforderlich ist, die Hälfte der im angewandten Oxaläther enthaltenen Oxalsäure zu sättigen. Hierbei entsteht Alkohol und äthyloxydoxalsaures Kali: $2\,(C_4H_5O \,.\, C_2O_3) + KO \,.\, HO = C_4H_5O \,.\, HO + (KO \,.\, C_2O_3 + C_4H_5O \,.\, C_2O_3)$, welches letztere in Krystallschuppen niederfällt. Setzt man mehr Kali hinzu, so bildet sich eine entsprechende Menge oxalsaures Kali. Dieser Niederschlag wird auf einem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und darauf in wasserhaltigem Alkohol gelöst, welcher beigemengtes oxalsaures Kali zurücklässt. Aus jener Auflösung scheidet sich das äthyloxydoxalsaure Kali beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols krystallinisch aus. Es gelingt zwar, aus der Auflösung desselben in wasserhaltigem Alkohol durch Zusatz von Schwefelsäure das Kali als schwefelsaures Kali zu fällen, und so eine verdünnte Lösung der Aethyloxydoxalsäure zu gewinnen, sie lässt sich jedoch auf keine Weise ohne Zersetzung in Oxalsäurehydrat und Alkohol concentriren. — Auch die meisten Salze derselben sind sehr unbeständig. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich, die meisten zersetzen sich aber beim Kochen ihrer wässerigen Lösung, einige schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und oxalsaure Salze. Alle erleiden diese Veränderung beim Kochen mit Kalilauge.

Das äthyloxydoxalsaure Kali: $HO.C_2O_3 + C_4H_5O.C_2O_3$, dessen Darstellung vorhin angegeben ist, verträgt im trocknen Zustande eine Temperatur von 100° C., ohne sich zu zerlegen. Es löst sich leicht in Wasser und wässerigem Alkohol, fast gar nicht in absolutem Alkohol. Auf Zusatz von Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd, sowie von Manganoxydul-, Zinkoxyd- und mehreren anderen Salzen zu einer heissen wässerigen Auflösung des Kalisalzes scheidet sich alsbald oxalsaures Metalloxyd aus.

Das Baryt- und Kalksalz scheinen beständiger zu sein. Wenn man die auf vorhin angegebene Weise bereitete Auflösung der freien Aethyloxydoxalsäure in wasserhaltigem Alkohol mit kohlensaurem Baryt oder Kalk neutralisirt und die abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet, so scheiden sich jene Salze krystallinisch aus.

Perchloräthyloxydoxalsäure.

Chloroxalweinsäure, Chloroxetid. Von Malaguti 1840 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO.C_2O_3 + C_4Cl_5O.C_2O_3$. — Diese Verbindung, welche sich als Aethyloxydoxalsäure betrachten lässt, worin sämmtliche Wasserstoffatome durch Chlor vertreten sind, ist noch nicht direct aus letzterer erhalten. Sie entsteht jedoch in Verbindung mit Ammoniumoxyd aus dem oxaminsauren Perchloräthyloxyd (S. 176 ff.) unter der Einwirkung von wässerigem Ammoniak, wobei sich jenes durch blosse Aufnahme von 2 At. Wasser, ohne weitere Zersetzungsproducte zu liefern, in perchloräthyloxydoxalsaures Ammoniumoxyd verwandelt: $C_4Cl_5O.\left\{\begin{matrix}C_2O_2,H_2N\\C_2O_3\end{matrix}\right. + 2HO = (H_4NO.C_2O_3 + C_4Cl_5O.C_2O_3)$, welches beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure als weisse, aus feinen Nadeln bestehende, krystallinische Masse zurückbleibt.

Um daraus die Säure abzuscheiden, versetzt man die wässerige Lösung desselben mit einer abgewogenen Menge kohlensauren Natrons und treibt das Ammoniak zuerst durch Erwärmen, hernach durch weiteres Eindampfen im Vacuum aus. Der Rückstand wird in einer kleinen Quantität von Wasser wieder gelöst, welches zuvor genau mit so viel Schwefelsäure versetzt war, als erforderlich ist, um das Natron zu neutralisiren; darauf wird zuvor die Flüssigkeit eingetrocknet und die zurückbleibende Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen. Dieser lässt das schwefelsaure Natron ungelöst, nimmt dagegen die Perchloräthyloxydoxalsäure auf. Nach dem Verdampfen des Alkohols zuerst durch Wärme bis etwa auf die Hälfte des Volumens, dann im luftleeren Raume bleibt dieselbe in farblosen Nadeln krystallisirt zurück. Sie hat einen brennenden Geschmack und erzeugt auf der Zunge einen weissen Fleck. Selbst die Epidermis der Hand wird von ihr zerstört und man empfindet dann

nach einiger Zeit an dieser Stelle einen heftigen Schmerz. Sie schmilzt bei gelinder Wärme, ist an der Luft äusserst leicht zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Perchloräthyloxydoxalsäure bildet sich auch aus dem oxalsauren Perchloräthyloxyd (s. d.) neben vielen anderen Producten durch Einwirkung von Alkohol. — Von ihren Salzen ist nur das

Perchloräthyloxydoxalsaure Ammoniumoxyd, $H_4NO . C_2O_3 + C_4Cl_5O . C_2O_3$, bekannt, dessen Darstellung zuvor beschrieben ist. Es besitzt einen bitteren Geschmack, zerfliesst leicht an der Luft zu einem gelblichen Liquidum, welches aber beim Verdampfen im Vacuum wieder weisses Salz zurücklässt. Es ist im Wasser und Alkohol löslich; die Lösung reagirt schwach sauer. Man kann es ohne Zersetzung schmelzen; stärker erhitzt, geräth es ins Sieden und zerlegt sich dabei unter Ausgabe von dicken, nach Essigsäure riechenden Nebeln, ohne jedoch Ammoniak zu entwickeln.

Die Perchloräthyloxydoxalsäure ist auch als $C_4Cl_5O . 2C_2O_3$ im wasserfreien Zustande bekannt, wenn anders man die von Malaguti Chloroxetid genannte Verbindung als solche betrachten darf, welche beim Vermischen von oxalsaurem Perchloräthyloxyd (S. 170) mit Alkohol als Hauptzersetzungsproduct auftritt, und dann auf Zusatz von Wasser als ein ölartiger Körper, mit wenig oxalsaurem Aethyloxyd verunreinigt, niederfällt. Um es von letzterem zu befreien, wird es so lange mit Wasser gewaschen, als dieses noch auf Oxalsäure reagirt. Alsdann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, erhält man es als blassgelbes Oel von weinartigem Geruch und anfangs süssem, hintennach etwas bitterem Geschmack. Es röthet Lackmuspapier nicht. Sein specif. Gewicht beträgt 1,85 bei 17° C.; es siedet bei 200° C., lässt sich jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung überdestilliren. In Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen löslich, in Wasser unlöslich, wird aber durch längere Berührung damit allmälig zersetzt, daran erkennbar, dass das Wasser sauer reagirt. Da hierbei weder Salzsäure noch Oxalsäure gebildet wird, so ist es wahrscheinlich, dass jenes Oel sich mit Wasser zu Perchloräthyloxydoxalsäurehydrat vereinigt.

Wässerige Kalilauge verbindet sich mit der wasserfreien Säure in der Kälte zu perchloräthyloxydoxalsaurem Kali, beim Kochen findet Zersetzung Statt unter Bildung von Chlorkalium, oxalsaurem Kali und dem Kalisalz einer chlorhaltigen Säure, wahrscheinlich Trichloressigsäure. — Gasförmiges oder wässeriges Ammoniak bildet damit oxaminsaures Perchloräthyloxyd: $C_4Cl_5O . 2C_2O_3 + H_3N = C_4Cl_5O . \left\{ \begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix} \right.$ $+ HO$, welches krystallinisch erstarrt.

Oxaminsaures Aethyloxyd.

Syn. Oxamethan, Aetheroxamid, Oxaminäther, oxamid-oxalsaures Aethyloxyd. Von Liebig und Dumas 1828 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O.\begin{cases}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{cases}$. — Diese Aetherart, welche durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf oxalsaures Aethyloxyd, oder der alkoholischen Lösungen beider auf einander entsteht (S. 168), ist bei gewöhnlicher Temperatur eine feste Substanz; sie krystallisirt aus der alkoholischen Lösung leicht in klaren farblosen, fettig anzufühlenden Blättchen. Sie schmilzt unter 100° C., sublimirt, über 220° C. erhitzt, ohne Zersetzung in strahligen Blättchen. Sie löst sich wie in Alkohol, so in Wasser, besonders heissem, leicht auf, und kann aus letzterem ebenfalls krystallisirt erhalten werden. Doch verträgt sie Kochen mit Wasser nicht.

Man stellt das oxaminsaure Aethyloxyd am besten auf die Weise dar, dass man zu einer alkoholischen Lösung von Oxaläther Ammoniak-Alkohol in kleinen Portionen und so lange hinzufügt, bis ein Niederschlag von Oxamid sich auszuscheiden beginnt. Durch Verdunstung der abfiltrirten klaren Lösung zur Krystallisation, und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, der dabei noch etwas Oxamid und oxalsaures Ammoniak ungelöst zurücklässt, wird es rein erhalten. — Oder man leitet trocknes Ammoniakgas in eine Retorte, welche trocknes oxalsaures Aethyloxyd enthält, bis dieses erstarrt ist, löst die feste Masse in absolutem Alkohol auf und lässt krystallisiren. Auch kann man durch Erhitzen der erstarrten Masse, während noch Ammoniak hinüberstreicht, das oxaminsaure Aethyloxyd überdestilliren. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2(C_4H_5O.C_2O_3) + H_3N = C_4H_5O.\begin{cases}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{cases} + C_4H_5O.HO.$$

Das oxaminsaure Aethyloxyd ist im Allgemeinen leicht zersetzbar. Schon durch Kochen seiner wässerigen Lösung zerlegt es sich unter Assimilation der Elemente von 4 At. Wasser in saures oxalsaures Ammoniumoxyd und Alkohol: $C_4H_5O.\begin{cases}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{cases} + 4HO = (H_4NO.C_2O_3 + HO.C_2O_3) + C_4H_5O.HO$. Zusatz von Ammoniak zu der kochenden Flüssigkeit in dem Maasse, dass dieselbe neutral bleibt, verhindert die Bildung jenes Salzes, dagegen entsteht neben Alkohol oxaminsaures Ammoniumoxyd: $C_4H_5O.\begin{cases}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{cases} + H_3N + 2HO = H_4NO.\begin{cases}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{cases} + C_4H_5O.HO$.

Wässeriges Ammoniak zerlegt den Aether rasch in Oxamid und Al-

kohol. — Durch Kochen mit Barytwasser liefert er unter Ausgabe von Ammoniak ätheroxalsauren Baryt.

Die Einwirkung des Chlors auf oxaminsaures Aethyloxyd ist noch nicht studirt. Ein oxaminsaures Chloräthyloxyd ist jedoch auf eine andere Weise dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Perchloräthyloxyd.

Oxaminsaures Perchloräthyloxyd.

Chloroxamethan, Chloroxetamid. Von Malaguti 1840 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4 Cl_5 O . \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2, H_2 N \\ C_2 O_3 \end{matrix} \right.$. Wenn man das feste Product, welches sich durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf gepulvertes oxalsaures Perchloräthyloxyd erzeugt, in Aether löst, der den zugleich gebildeten Salmiak zurücklässt, und die ätherische Lösung verdunsten lässt, so krystallisirt das oxaminsaure Perchloräthyloxyd aus. Es kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, nöthigenfalls auch durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Thierkohle leicht rein erhalten werden.

Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln von süssem Geschmack und ist nach Prevostaye mit dem oxaminsauren Aethyloxyd isomorph. Es schmilzt bei 134° C. zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer wenig gefärbten Krystallmasse erstarrt. Obgleich sein Siedepunkt über 200° C. liegt, so verflüchtigt es sich doch schon während des Schmelzens in sehr beträchtlicher Menge. In Wasser, besonders in heissem, sowie in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Durch Kochen mit Kalilauge wird es zerstört, indem Ammoniak entweicht. Im Rückstande findet sich Chlorkalium und ein anderes chlorhaltiges Salz, welches Silberlösung nicht trübt (trichloracetylsaures Kali?); oxalsaures Kali wird jedoch dabei fast gar nicht gebildet. — In wässerigem Ammoniak löst es sich nach einigen Tagen unter Zersetzung auf. Doch scheidet sich dabei kein Oxamid aus, wie es das Verhalten des analogen oxaminsauren Aethyloxyds erwarten lässt. Vielmehr bildet sich durch blosse Aufnahme von 2 At. Wasser perchloräthyloxydoxalsaures Ammoniumoxyd (s. d. S. 174). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Wasser allein dieselbe Veränderung mit der Zeit bewirkt, vielleicht dann rascher, wenn oxaminsaures Perchloräthyloxyd mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre über 100° C. erhitzt wird.

Malaguti ist der Ansicht, dass das oxaminsaure Perchloräthyloxyd nicht die Constitution des oxaminsauren Aethyloxyds besitze, weil es gegen Kali und Ammoniak ein ganz anderes Verhalten zeigt, als dieses, und weil es eine viel grössere Beständigkeit besitzt, als den übrigen gechlorten Aetherarten eigen ist. Denn während z. B. das kohlensaure und oxalsaure Perchloräthyloxyd durch Erhitzen, und in Berührung mit

Alkohol sich so leicht zerlegen, bleibt das oxaminsaure Perchloräthyloxyd unter gleichen Verhältnissen unverändert. Malaguti hält es für wahrscheinlicher, dass dasselbe ein Amid sei, und nennt es daher Chloroxetamid, ohne sich jedoch darüber auszusprechen, welche seine näheren Bestandtheile sind.

So sehr diese Thatsachen Beachtung verdienen, so enthalten sie doch kein vollgültiges Argument für jene Ansicht; weichen doch die normalen zusammengesetzten Aetherarten selbst hinsichtlich ihrer Veränderlichkeit nicht unbedeutend von einander ab. Das oxalsaure Aethyloxyd z. B. zerfällt in Berührung mit Wasser sehr bald in Oxalsäure und Alkohol, eben so das schwefligsaure Aethyloxyd, wogegen der Oxaminsäureäther und viele andere dadurch nicht merklich verändert werden. Vorläufig scheint mir daher die Annahme, dass das oxaminsaure Perchloräthyloxyd die in der obigen Formel ausgesprochene Zusammensetzung habe, als die einfachere, noch den Vorzug zu verdienen.

Cyansaures Aethyloxyd.

Cyansäureäther. Von Wurtz 1849 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \cdot C_2NO$. Dieser Aether lässt sich eben so wenig, wie cyanursaures Aethyloxyd, durch Einwirkung des Cyansäurehydrat auf Alkohol gewinnen. Der hierbei entstehende Körper, welcher früher für cyansaures Aethyloxyd gehalten wurde, ist, wie spätere Untersuchungen von Wöhler und Liebig erwiesen haben, allophansaures Aethyloxyd. Das wahre cyansaure Aethyloxyd bildet sich, nach Wurtz, durch Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von äthyloxydschwefelsaurem Kali und cyansaurem Kali, und geht dabei mit cyanursaurem Aethyloxyd gemengt in die Vorlage über. Da letzteres viel schwerer flüchtig ist, so lassen sie sich leicht durch fractionirte Destillation trennen.

Durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium gereinigt, bildet das cyansaure Aethyloxyd eine leicht bewegliche, stark das Licht brechende Flüssigkeit von starkem, zu Thränen reizendem Geruch. Es ist leichter als Wasser, siedet bei ohngefähr 60° C. Seine Dampfdichte beträgt 2,4, wonach es in einem Volum ½ Vol. Aethyloxyd und ½ Volum wasserfreie Cyansäure ohne Condensation verbunden enthält.

½ Vol. Aethyloxyd	1,280
½ Vol. Cyansäure	1,175
1 Vol. cyansaures Aethyloxyd	2,455.

Das cyansaure Aethyloxyd zeigt in seinem chemischen Verhalten mit dem Cyansäurehydrat eine mehrfache Aehnlichkeit. Letzteres zerfällt sich bekanntlich mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak: $HO, C_2NO + 2HO = 2CO_2 + H_3N$. Auch das cyansaure Aethyloxyd

entwickelt in Berührung mit Wasser Kohlensäure, doch giebt es al zweites Product, nicht wie man erwarten sollte, Aethylamin (dem $C_4H_5O . C_2NO + 2HO = 2CO_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N$), sondern statt dessen treten 2 At. cyansaures Aethyloxyd mit 2 At. Wasser in Wechselverbindung, und erzeugen ausser Kohlensäure den sogenannten Diäthylharnstoff, nämlich

$$\underbrace{2(C_4H_5O . C_2NO)}_{\text{cyansaures Aethyloxyd}} + 2HO = 2CO_2 + \underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_2}_{\text{Diäthylharnstoff}},$$

welcher letztere Körper sich als Harnstoff betrachten lässt, worin 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Aethyl substituirt sind. Wenn sich die Ansicht als richtig erweisen sollte, dass der Harnstoff ein Ammoniak ist, dessen ein Wasserstoffatom durch Ammonium und die beiden anderen durch 2 At CO repräsentirt sind, nämlich: $\left.\begin{matrix}H_4N\\CO\\CO\end{matrix}\right\} N$, so würde dem Diäthylharnstoff die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N\\CO\\CO\end{matrix}\right\} N$ zukommen. Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass das cyansaure Aethyloxyd mit Wasser, analog der Cyansäure, zunächst Aethylamin erzeugt, welches dann erst mit einem zweiten Atom cyansaures Aethyloxyd sich zu Diäthylharnstoff vereinigt:

$$\underbrace{C_4H_5O . C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_2}_{\text{Diäthylharnstoff}}.$$

In diesem Sinne findet auch die Veränderung Statt, welche das cyansaure Aethyloxyd durch Ammoniak erfährt. In wässerigem Ammoniak löst es sich nämlich leicht unter Wärmeentwickelung auf, und beim Verdampfen der Flüssigkeit setzt sich Aethylharnstoff, $C_6H_8N_2O_2$, in schönen prismatischen Krystallen ab:

$$\underbrace{C_4H_5O . C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + H_3N = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_3\end{matrix}\right\} N\\CO\\CO\end{matrix}\right\} N \text{ (Aethylharnstoff).}$$

Mit Essigsäurehydrat gemischt, zerlegt sich das cyansaure Aethyloxyd in sehr bemerkenswerther Weise in Kohlensäure und ein Ammoniak, dessen eines Wasserstoffatom durch Aethyl, und dessen zweites durch Acetoxyl $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$ ersetzt ist, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_5O . C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{HO . (C_2H_3)^\frown C_2, O_3}_{\text{Essigsäurehydrat}} = 2CO_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\(C_2H_3)^\frown C_2O_2\\H\end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylacetamid.}}$$

Ganz ähnlich verhält sich wasserfreie Essigsäure, von welcher, wenn etwa gleiche Volumina beider Flüssigkeiten in einer hermetisch

verschlossenen Röhre auf 180° C. erhitzt werden, 2 At. mit 1 At. des ersteren sich in Kohlensäure und sogenanntes Aethyldiacetamid verwandeln:

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + 2\,[(C_2H_3)^\frown C_2O_3] = 2\,CO_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ (C_2H_3)^\frown C_2O_2 \\ (C_2H_3)^\frown C_2O_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethyldiacetamid.}}$$

Das Verhalten des Cyansäureäthers gegen Alkohol weicht von dem gegen Wasser wesentlich insofern ab, als hierbei keine Kohlensäure frei wird. Die Elemente beider Körper vereinigen sich vielmehr zu äthylcarbaminsaurem Aethyloxyd:

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{C_4H_5O \,.\, HO}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O \cdot \left\{\begin{matrix} CO, \\ CO_2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{äthylcarbaminsaures Aethyloxyd.}}$$

Durch Kochen des Cyansäureäthers mit Kalilauge zerfällt derselbe geradeauf ein kohlensaures Kali und Aethylamin:

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + 2\,(KO \,.\, HO) = 2\,(KO \,.\, CO_2) + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylamin.}}$$

Cyanursaures Aethyloxyd.

Von Wurtz 1848 entdeckt. — Zusammensetzung: $3\,C_4H_5O \,.\, C_6N_3O_3$.

Diese Aetherart ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 85° zu einer farblosen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und destillirt bei 276° unverändert über. Sie ist im Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, und scheidet sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in sehr glänzenden prismatischen Krystallen aus. Das specifische Gewicht ihres Dampfes beträgt 7,4.

Dieses cyanursaure Aethyloxyd bildet sich nach Wurtz leicht, wenn man ein inniges Gemenge gleicher Aequivalente von trocknem äthyloxydschwefelsauren Kali und alkalisch reagirendem cyanursauren Kali im Oelbade destillirt; es condensirt sich alsdann im Hals der Retorte, wie in der Vorlage, in Form einer krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden muss. — Auch bei der Bereitung des cyansauren Aethyloxyds aus cyansaurem Kali und ätherschwefelsaurem Kali geht mit jenem eine nicht unerhebliche Quantität cyanursaures Aethyloxyd über, und lässt sich von jenem viel flüchtigeren Product durch fractionirte Destillation leicht trennen.

Die Verbindung, welche durch Einleiten des Dampfes von Cyan-

säurehydrat in Alkohol entsteht, und welche man früher für cyanursaures Aethyloxyd hielt, ist später als allophansaures Aethyloxyd erkannt.

Es ist bemerkenswerth, dass man durch Kochen des cyanursauren Aethyloxyds mit Kalilauge kein cyanursaures Kali, noch Alkohol erhält; vielmehr bilden sich hierbei in Folge einer ähnlichen Umsetzung der Atome, wie sie das cyansaure Aethyloxyd erfährt, kohlensaures Kali und Aethylamin: $3\,C_4H_5O \cdot C_6N_3O_3 + 6\,(KO \cdot HO) = 3\left(\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ $+ 6\,(KO \cdot CO_2)$. Man hat hieraus schliessen zu können geglaubt, dass jene Verbindung weder Cyanursäure noch Aethyloxyd enthalte, also nicht das eigentliche cyanursaure Aethyloxyd, sondern bloss eine isomere Substanz sei. Es ist jedoch zu bemerken, dass auch das cyansaure Aethyloxyd und das Cyanäthyl mit Kalilauge keinen Alkohol liefern. Jene Thatsache allein möchte daher keinen hinreichenden Beweis für die ausgesprochene Ansicht abgeben.

Nach Limpricht geht jener Umsetzung des cyanursauren Aethyloxyds in Kohlensäure und Aethylamin noch die Bildung eines anderen Körpers voranf, deren Auftreten man deutlicher beobachtet, wenn man Barytwasser statt der Kalilauge auf den Aether einwirken lässt. Neben kohlensaurem Baryt erhält man dann eine terpentinartige, in Wasser lösliche Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{15}H_{18}N_3O_3$ oder $C_{10}H_{12}N_2O_2$, vielleicht Diäthylharnstoff, von welcher angegeben ist, dass sie sich beim Erhitzen bis 200° in Aethylamin und eine neue indifferente Substanz, $C_{11}H_{11}N_2O_3$ (?), verwandele.

Ausser dem beschriebenen neutralen cyanursauren Aethyloxyd existirt noch eine andere saure Verbindung, welche zu jenem in ähnlichem Verhältnisse zu stehen scheint, wie die Diäthyloxydphosphorsäure zum neutralen phosphorsauren Aethyloxyd, nämlich von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} 2\,C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot C_6N_3O_3$, die man mit dem Namen Diathyloxydcyanursäure unterscheiden kann.

Sie entsteht nach Limpricht bei der Bereitung des neutralen cyanursauren Aethyloxyds zu Ende der trocknen Destillation von cyanursaurem und ätherschwefelsaurem Kali, und geht dann bei verstärkter Hitze in Verbindung mit Methylamin über. Da diese Verbindung nicht krystallisirt, so bleibt sie in der Mutterlauge des cyanursauren Aethyloxyds zurück. Beim Kochen dieser Mutterlauge mit Barytwasser entweicht Methylamin, und es entsteht diäthyloxydcyanursaurer Baryt, woraus die freie Säure durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Sie krystallisirt aus der heissen vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit in schönen sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer. Auch in Alkohol und Aether ist sie ziemlich leicht löslich, und krystallisirt aus beiden in stumpfen Rhomboëdern. Sie schmilzt bei 173° und lässt sich bei noch höherer Temperatur unverändert sublimiren.

Diese Säure scheint unfähig zu sein sich mit Kali, Ammoniak und Baryt zu verbinden. Aus den diese Basen enthaltenden wässerigen Lösungen krystallisirt sie unverändert wieder aus. Wird aber die heisse ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so schiesst beim Erkalten diäthyloxydcyanursaures Silberoxyd, $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\AgO\end{matrix}\right\}C_6N_3O_3$, in nadelförmigen Krystallen an. Auf ähnliche Weise lassen sich auch crystallinische Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxydulsalze darstellen. Durch Destillation des Bleisalzes mit ätherschwefelsaurem Kali entsteht neutrales cyanursaures Aethyloxyd. Beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat wird Aethylamin frei. — Es gelingt eben so wenig, wie beim cyanursauren Aethyloxyd, daraus die Cyanursäure direct wieder abzuscheiden.

Gleich wie mit Sauerstoffsäuren verbindet sich das Aethyloxyd auch mit Sulfosäuren zu zusammengesetzten Aetherarten, von denen bis jetzt jedoch erst eine Verbindung, nämlich das Kohlensulfid-Aethyloxyd bekannt ist. Dieselbe wird erst später im Zusammenhange mit dem Kohlensulfid-Aethyl abgehandelt werden.

Verbindungen des Aethyls mit den Haloiden.

Aethylchlorür.

Syn. Chloräthyl, Salzsäureäther, leichter Salzäther, leichte Salznaphta. — Diese Aetherart war schon den älteren Chemikern bekannt. Ihre Zusammensetzung wurde aber erst 1816 von Colin und Robiquet erkannt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)Cl$. — Das Aethylchlorür ist bei gewöhnlicher mittlerer Lufttemperatur ein Gas, unter + 11° C. eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem ätherartigem, etwas knoblauchartigem Geruch und süsslich gewürzhaftem Geschmack. Es siedet bei + 11° C. und bleibt bei — 30° noch flüssig. Sein specif. Gewicht beträgt 0,921 bei 0° C. Es ist im Wasser nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Nach Thénard absorbirt Wasser von 18° C. sein gleiches Volumen Aethylchlorürgas, und erhält dadurch einen süssen Geschmack. Es ist leicht entzündlich, und brennt, wenn man das Gas aus einer feinen Spitze ausströmen lässt, mit smaragdgrüner Flamme unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen, ohne zu russen. Seine Dampfdichte beträgt 2,219 (Thénard). Es enthält $^1/_2$ Vol. Aethylgas und $^1/_2$ Vol. Chlor ohne Condensation zu 1 Volumen verbunden:

$^1/_2$ Vol. Aethylgas	1,003
$^1/_2$ Vol. Chlorgas	1,227
1 Vol. Aethylchlorürgas.	2,230.

Es ist bis jetzt nicht geglückt, das Aethylchlorür durch directe Ver- einigung von Aethyl und Chlor hervorzubringen. Dasselbe bildet sich aber leicht durch wechselseitige Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure und Aethyloxydhydrat (nicht mit Aethyloxyd): $C_4H_5O . HO + HCl = (C_4H_5)Cl + 2HO$. Diese Bildungsweise ist der der unorganischen Chloride ganz entsprechend. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass Chlor- wasserstoffsäure und Alkohol in der Kälte und selbst bei einer Tempe- ratur, welche den Siedepunkt des Aethylchlorürs um mehrere Grade übersteigt, kein Aethylchlorür liefern, sondern dazu einer stärkeren Er- wärmung bedürfen.

Man stellt diese Verbindung am besten auf die Weise dar, dass man Alkohol in der Kälte mit trockner gasförmiger Chlorwasserstoffsäure sättigt, und dann das gebildete dickflüssige saure rauchende Liquidum er- wärmt, oder indem man geradezu eine Mischung von Alkohol und dem gleichen Volumen liquider rauchender Salzsäure zum Kochen erhitzt. Dies geschieht in einer tubulirten Retorte, in deren Tubulus ein einfaches Sicherheitsrohr eingeführt ist. Da mit dem Aethylchlorürgas zugleich noch viel Salzsäure- und Alkoholdämpfe fortgehen, so lässt man dies Gasgemenge zunächst durch eine grosse, zur Hälfte mit Wasser von 20° gefüllte, dreihalsige Woulf'sche Flasche streichen, in deren einem Tu- bulus eine Sicherheitsröhre angebracht ist, und von da noch durch eine zweite kleinere, ebenfalls warmes Wasser enthaltende Flasche gehen, worin die letzten, in dem ersteren Gefäss etwa unabsorbirt gebliebenen Beimengungen des Chloräthyls vollständig absorbirt werden. Diese ist weiter mit einer langen Chlorcalciumröhre verbunden, um das Aethyl- chlorür zu trocknen, welches dann entweder als Gas gesammelt oder durch starke Kälte zu einer Flüssigkeit condensirt wird. Letzteres ge- schieht auf die Weise, dass man es durch eine lange, abwärts gebogene Glasröhre in einen schmalen Glascylinder leitet, bis auf dessen Boden die Zuleitungsröhre hinabreicht, und der von aussen mit einer Kälte- mischung aus Eis und Kochsalz umgeben ist. 100 Thle. Alkohol liefern ohngefähr 12 Thle. reines Aethylchlorür.

Bei der grossen Flüchtigkeit des Aethylchlorürs bewahrt man das- selbe am besten in hermetisch verschlossenen Glasröhren auf. Eine unten zugeschmolzene Röhre von starkem Glas wird wenige Zoll unterhalb des offenen Endes, wie Fig. 3 zeigt, ausgezogen, und dann, während der untere Theil *B* in eine Kältemischung taucht, das flüssige Chloräthyl durch das obere, die Stelle eines Trichters versehende Ende *A* eingegossen. Sie wird darauf, so lange die Röhre *B* noch in der Kälte- mischung sich befindet, bei *a* mit dem Löthrohr zugeschmolzen.

Fig. 3.

A a B

Das Aethylchlorür kann auch durch Uebergiessen von 2 Thln. geschmolzenem und wieder gepulvertem Kochsalz mit einer Mischung aus 1 Thl. Alkohol und 1 Thl. concen- trirter Schwefelsäure und Erhitzen erhalten werden; doch ist es, auf diese

Weise dargestellt, gewöhnlich mit Aethyloxyd verunreinigt. — Es bildet sich ebenfalls nebst Aether durch Destillation von Alkohol mit verschiedenen Chlormetallen, z. B. Zinnchlorid, Antimonchlorid, Eisen- und Zinkchlorid u. a.

Das Aethylchlorür löst fette und verschiedene flüchtige Oele, auch einige Harze, sowie Schwefel und Phosphor auf. Mit manchen Körpern geht es auch feste chemische Verbindungen ein. So vereinigt es sich z. B. mit Zinnchlorid, von dem es unter Wärmeentbindung absorbirt wird, zu einem farblosen, an der Luft rauchenden Liquidum, welches unter einer lufthaltenden Glocke über Aetzkalk krystallisirt. Aehnlich verhält es sich gegen Antimonchlorid und Eisenchlorid; alle diese Verbindungen werden aber durch Wasser leicht zersetzt.

Das chemische Verhalten des Aethylchlorürs weicht von dem der unorganischen Chloride in sehr bemerkenswerther Weise dadurch ab, dass es nur schwierig den Austausch seines Chlorgehaltes gegen Sauerstoff gestattet. Selbst salpetersaures Silberoxyd ist fast ganz ohne Einwirkung darauf. Es zeugt dies von einer eigenthümlichen Stabilität, wie man sie öfter auch bei anderen organischen Verbindungen antrifft. Gleichwohl ist nicht anzunehmen, dass das Aethyl zum Chlor stärkere Verwandtschaft habe, als der Wasserstoff oder das Kalium u. a.

Verwandlungen des Aethylchlorürs. Die Lösungen der Alkalien zersetzen das Aethylchlorür viel weniger leicht, als seine chemische Natur erwarten lässt. Eine wässerige Auflösung von Kalihydrat, selbst wenn sie auf 80° C. erhitzt ist, lässt hindurchstreichendes Aethylchlorürgas fast unverändert. Alkoholische Kalilauge wirkt schneller zersetzend, doch beginnt erst nach 24 Stunden, bei einer Temperatur von 14° bis 25° C., Chlorkalium sich auszuscheiden. Vollständig und rascher erfolgt die Zersetzung in Chlorkalium und Aethyloxyd, wenn man flüssiges Aethylchlorür mit alkoholischer Kalilauge in einer hermetisch verschlossenen starken Glasröhre auf 100° C. erhitzt (Balard). — In einer Glasröhre gelinde erhitzter Natron-Kalk zerlegt darüber streichendes Chloräthylgas in Chlorkalium, Wasser und ölbildendes Gas, welches sich auf diesem Wege leicht und von grosser Reinheit gewinnen lässt.

Kalium, auf flüssiges Aethylchlorür geworfen, bedeckt sich unter Wärmeentbindung, wodurch letzteres ins Kochen geräth, mit einer weissen Kruste, und verwandelt sich, wenn man es durch wiederholtes Zerdrücken von derselben befreit, in ein weisses Pulver, welches sich im Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung auflöst und wahrscheinlich ein Gemenge ist von Chlorkalium und Aethylkalium.

Eine erhitzte alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium verwandelt Aethylchlorürgas leicht und vollständig in Chlorkalium und einfach Schwefeläthyl; Kaliumsulfhydrat unter denselben Umständen in Aethylsulfhydrat.

Ammoniakgas sowohl wie seine wässerige Lösung wirken auf Chloräthyl bei mässiger Wärme nur wenig ein. Es ist jedoch zu ver-

muthen, dass, wenn man Ammoniakflüssigkeit mit Chloräthyl in einer hermetisch verschlossenen Röhre stärker erhitzt, Chlorammonium und Aethylamin entstehen. Ein Gemenge von 1 Vol. Chloräthylgas und 1 Vol. Ammoniakgas sollen nach Dumas und Stass beim Erhitzen über einer Spiritusflamme unter Volumverminderung Salmiak und ölbildendes Gas bilden.

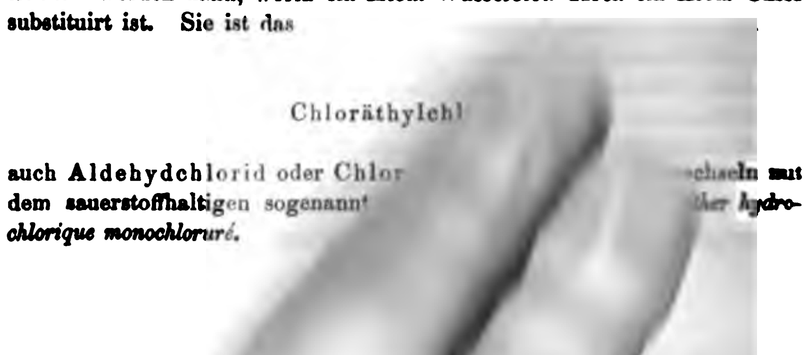
In höherer Temperatur, z. B. beim Hindurchleiten durch eine schwach glühende Porzellanröhre, zerfällt das Aethylchlorür in Salzsäure und ölbildendes Gas; bei verstärkter Hitze scheidet sich Kohle ab unter Bildung von Grubengas.

Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt das Aethylchlorürgas in reichlicher Menge und verwandelt sich damit in eine an der Luft rauchende bei 130° C. siedende Flüssigkeit, welche sich aber nur zum Theil unverändert überdestilliren lässt. Bei fortschreitender Destillation tritt Bräunung ein und Bildung von schwefliger Säure. Wasser zersetzt diese Verbindung unter Abscheidung eines ätherartigen Products von noch unbekannter Natur, von welchem Kuhlmann angiebt, dass es theilweise die Eigenschaften des Chlorals und des Chlorkohlensäureäthers zeige. Es besitzt starken Knoblauchgeruch, reizt in hohem Grade zu Thränen, hat beinahe dasselbe specif. Gewicht wie das Wasser, und wird davon in der Kälte nur wenig aufgelöst. Heisses Wasser nimmt etwas mehr davon auf, die Lösung wird dann durch Silbersolution, nicht aber durch Chlorbaryum gefällt.

Die saure Flüssigkeit, welche bei der Zersetzung der obigen Verbindung von Aethylchlorür mit wasserfreier Schwefelsäure, durch Wasser neben dem ölartigen Körper entsteht, enthält eine der Aetherschwefelsäure analoge Säure, welche mit Baryt ein lösliches Salz erzeugt. Diese Körper verdienen noch eine genauere Untersuchung. — Gewöhnliche Schwefelsäure lässt das Aethylchlorürgas unverändert.

Heisse Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht zersetzt das Aethylchlorür unter Bildung von Salzsäure und salpeterigsaurem Aethyloxyd.

Chlorgas wirkt nach Regnault auf Aethylchlorürgas im Dunkeln gar nicht ein; auch im zerstreuten Lichte erfolgt nur eine schwache Reaction; aber im directen Sonnenlichte vereinigen sie sich unter Freiwerden von Wärme unter Salzsäureentbindung zu einer ätherartigen Flüssigkeit, welche ihrer Zusammensetzung nach als Aethylchlorür betrachtet werden kann, worin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor substituirt ist. Sie ist das

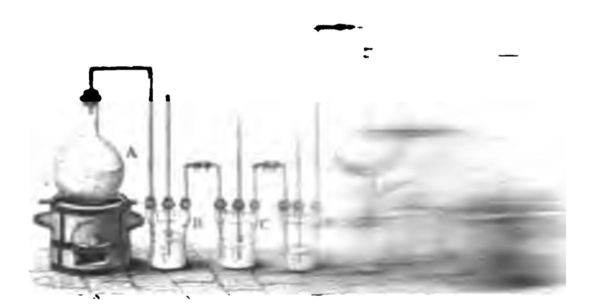


Chloräthylchl

auch Aldehydchlorid oder Chlor ... chseln mit dem sauerstoffhaltigen sogenannt ... ther hydrochlorique monochloruré.

Zusammensetzung: C_4 ...

pers kann der von Regnault angewa...



oder eine ähnliche Vorrichtung ...
Mischung von gleichen Volume...
halt, entwickelt man durch Erw...
die drei Waschflaschen B ...
Schwefelsäure, die beiden and...
den beigemengten Alkohol...
gelangt dann in den doppe...
mit Chlorgas zusammen. ...
der Wasser enthaltenden ...
langen demnach feucht ...
Vorschrift herrührt, lässt ...
die Vereinigung des C...
sie unwesentlich sei. ...
wirke, ist es nothwendi...
wenigstens zu Anfang ...
troffen wird. Ist der ...
unmittelbaren Sonnen...
tragen, dass das Chlor...
E eintritt, als das C...
chlorür sich noch an...

Das Chloräthyl...
zu einer Flüssigkeit ...
... Verlänge...

...rtes

... Ae-

... ge-

...chlor-

...chlor-

Auch wenn man sorgfältig darüber wacht, dass das Chloräthylgas fortwährend im Ueberschuss vorhanden bleibt, bilden sich doch stets kleine Mengen chlorreicherer Producte, welche als die weniger flüchtigen sich in dem Gefäss *F* sammeln, während das flüchtigere Chloräthylchlorür zumeist in der zweiten Flasche *G* sich condensirt. Bei einer 6 bis 8 Stunden dauernden Operation erhält man leicht 250 bis 300 Grammen des unreinen Products. Die Flüssigkeit dieses zweiten Gefässes wird für sich wiederholt mit Wasser geschüttelt, darauf aus dem Wasserbade, und hernach, um sie vollkommen von Wasser und Säure zu befreien, über Aetzkalk destillirt. Nach Beseitigung der ersten Tropfen, welche gewöhnlich etwas unverändertes Aethylchlorür enthalten, lässt man ohngefähr drei Viertel der gesammten Flüssigkeit übergehen. Dieses Destillat ist fast reines Chloräthylchlorür, welches durch fractionirte Destillation leicht völlig rein und von constantem Siedepunkte (64° C.) erhalten werden kann. Das letzte Viertel enthält von den chlorreicheren Verbindungen beigemengt, und kann nebst dem Gesammtinhalt der ersten Flasche *F* obiger Figur mit Vortheil zur Darstellung der weiteren Substitutionsproducte des Chloräthyls benutzt werden.

Das Chloräthylchlorür ist ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum von ätherartigem Geruch, ähnlich dem des Oel des ölbildenden Gases, und von süssem, zugleich pfefferartigem Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt 1,24 bei 17° C., seine Dampfdichte 3,478. Es siedet bei 64,8° C., ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser unlöslich.

Sehr bemerkenswerth ist das chemische Verhalten des Chloräthylchlorürs gegen Kalium und weingeistige Kalilauge. Während nämlich das Aethylchlorür von Kalium unter Wärmeentwickelung zersetzt wird, lässt sich das Chloräthylchlorür von metallischem Kalium unverändert, und ohne dass dies seinen Metallglanz verliert, abdestilliren. Eben so wenig erhält man einen Niederschlag von Chlorkalium, wenn man jenen Körper mit alkoholischer Kalilauge kocht, es destillirt vielmehr mit dem Alkohol über, und lässt sich daraus durch Wasser unverändert wieder abscheiden.

Das Chloräthylchlorür hat gleiche Zusammensetzung mit dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff: $C_4H_3Cl \cdot HCl$, dem sogenannten Oel des ölbildenden Gases, und besitzt, wie schon erwähnt, auch den Geruch desselben. Ihr Verhalten jedoch, namentlich gegen alkoholische Kalilauge, wodurch die letzte Verbindung augenblicklich unter Abscheidung von Chlorkalium zersetzt wird, wie ihre verschiedenen Siedepunkte und specifischen Gewichte lassen leicht erkennen, dass sie ganz verschiedene Verbindungen sind.

Je dürftiger bis jetzt unsere Kenntnisse von dem chemischen Verhalten des Chloräthylchlorürs sind, desto schwieriger ist es, über die chemische Constitution dieses Körpers zu urtheilen. Die Erfahrung, dass das Aethyloxyd und Aethyloxydhydrat, wenn sie der Einwirkung des

Sauerstoffs oder des Chlors unterliegen, aus der Reihe der Aethylverbindungen heraustreten, und in Acetylverbindungen übergehen, lässt die Vermuthung Raum gewinnen, dass auch das Chloräthylchlorür zu den Acetylverbindungen gehöre. Analog dem einfach gechlorten Aethyloxyd, welches wir als Acetyloxyd-Chlorwasserstoff, $(C_2H_3)^\frown C_2O . HCl$, betrachten, könnte man auch das Chloräthylchlorid als eine Verbindung von Acetylchlorür mit Salzsäure: $C_4H_4Cl_2 = (C_2H_3)^\frown C_2Cl . HCl$ ansehen. Allein dem widerspricht auf das Bestimmteste das zuvor erwähnte Verhalten gegen Kalium und weingeistige Kalilauge; denn wenn Chlorwasserstoffsäure in der Verbindung als solche existirte, so würde sie allen Erfahrungen gemäss durch die genannten Agentien eliminirt werden. Da dies nicht der Fall ist, so bleibt vor der Hand nichts Anderes übrig, als diesen Körper für ein wirkliches Substitutionsproduct des Aethylchlorürs anzusprechen. Auffallend bleibt dabei allerdings der Umstand, dass das Aethylchlorür sein Chloratom so leicht an Kalium abgiebt, während sein Substitutionsproduct, welches das eine Atom Chlor in gleicher Weise gebunden enthält, der Einwirkung dieses Metalles widersteht. Wie in vielen anderen Fällen müssen wir die Entscheidung dieser Frage künftigen Erfahrungen überlassen.

Es ist schon oben bemerkt, dass durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür oder Chloräthylchlorür noch andere und zwar chlorreichere Producte entstehen, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach sämmtlich als Aethylchlorüre betrachtet werden könnten, worin die Wasserstoffatome der Reihe nach durch Chlor substituirt sind. Diese Körper gehören indess nicht mehr der Aethylreihe, sondern, vielleicht mit Ausnahme des letztern, der Acetylreihe an, und können daher erst später beschrieben werden. Eine übersichtliche Zusammenstellung dieser Substitutionsproducte möge hier genügen:

$(C_4H_5)Cl$	Aethylchlorür.
$C_4H_4Cl_2 = \left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)Cl$	Chloräthylchlorür (einfach gechlortes Aethylchlorür).
$C_4H_3Cl_3 = (C_2H_3)^\frown C_2, Cl_3$.	Acetylchlorid (zweifach gechlortes Aethylchlorür).
$C_4H_2Cl_4 = \left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\Cl\end{Bmatrix}\right)^\frown C_2, Cl_3$	Monochloracetylchlorid (dreifach gechlortes Aethylchlorür).
$C_4H\,Cl_5 = \left(C_2\begin{Bmatrix}H\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)^\frown C_2, Cl_3$	Dichloracetylchlorid (vierfach gechlortes Aethylchlorür).
$C_4Cl_6 = 2\,C_2Cl_3$	Kohlensesquichlorid (fünffach gechlortes Aethylchlorür).

Aethylbromür.

Syn. **Bromäthyl, Bromwasserstoffsäureäther.** Von **Serullas** 1827 entdeckt. — **Zusammensetzung:** $(C_4H_5)Br$.

Das Aethylbromür ist ein farbloses, sehr flüchtiges und dünnflüssiges Liquidum, von starkem ätherartigen, ein wenig an Knoblauch erinnernden Geruch und Geschmack. Es bleibt noch bei — 31° C. flüssig, siedet bei 40,7° C. — Pierre hat die merkwürdige Erscheinung beobachtet, dass die Temperatur des Aethylbromürs, ehe es zum Sieden gelangt, oft bis auf 50° C. steigt, und dann im Augenblick, wo das Sieden beginnt, wieder auf 40,7° C. herabsinkt. — Sein specif. Gewicht beträgt 1,473 bei 0°. Es ist mit Alkohol und Aether leicht mischbar, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt, welches nur wenig davon zu lösen vermag. Es brennt mit grünlicher Flamme unter Ausstossung von Bromdämpfen, und zerfällt bei schwacher Rothglühhitze in Bromwasserstoff und ölbildendes Gas, bei stärkerer Hitze wird Brom frei und Kohle abgeschieden. Seine Dampfdichte beträgt 3,754 (Marchand), und es enthält demnach $^1/_2$ Vol. Aethyl und $^1/_2$ Vol. Bromdampf ohne Condensation zu 1 Volumen verbunden.

$^1/_2$ Vol. Aethyl	1,002
$^1/_2$ Vol. Bromdampf	2,764
1 Vol. Aethylbromürgas . . .	3,766.

Das Aethylbromür entsteht nach Löwig durch Destillation einer Mischung von 1 Thl. absoluten Alkohols und 3 Thln. Brom zugleich mit Formylbromid, von dem es durch Rectification getrennt werden kann. Man stellt dasselbe zweckmässiger durch Zersetzung des Alkohols mit Bromphosphor dar, indem man zu 1 Thle. Phosphor und 40 Thln. starken Alkohols nach und nach 7 bis 8 Thle. Brom hinzufügt und bei gelinder Wärme destillirt (Serullas), oder indem man mit Beibehaltung jener Gewichtsverhältnisse zuerst das Brom bei Ausschluss des Sonnenlichtes durch langsames Einträpfeln und beständiges Schütteln mit dem Alkohol mischt, und zu dieser in eine tubulirte Retorte gebrachten Mischung den Phosphor in kleinen Stückchen hinzufügt (Pierre). Diese Mischung muss sehr allmälig gelinde erhitzt werden, und die Retorte mit einem guten Kühlapparate verbunden sein. Man unterbricht die Destillation, sobald die übergehenden Tropfen sich mit Wasser nicht mehr trüben. Durch Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet sich alsdann das Aethylbromür als schwere ölartige Flüssigkeit ab, welche durch wiederholtes Schütteln mit destillirtem Wasser und Destillation über Chlorcalcium rein erhalten wird.

Auch durch Erhitzen von Bromkalium mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Schwefelsäure kann das Aethylbromür dargestellt werden, doch nicht ohne erheblichen Verlust an Brom.

Das chemische Verhalten des Aethylbromürs ist noch weniger sorgfältig studirt, wie das des entsprechenden Chlorürs. Uebrigens gewährt dieser Körper, wie auch das Aethyljodür, ein sehr einfaches Mittel, um in den Ammoniakbasen Wasserstoff durch Aethyl zu substituiren. So

wird z. B. aus Ammoniak und Aethylbromür bromwasserstoffsaures Aethylamin: $H_3 N + (C_4 H_5) Br = \left.\begin{matrix} H_3 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N, Br$.

Aethyljodür.

Syn. Jodäthyl, Jodwasserstoffäther, Hydriodnaphta. — Von Gay-Lussac 1815 entdeckt. — Zusammensetzung: $(C_4 H_5) J$.

Das Aethyljodür ist ein farbloses, bei — 38° C. noch flüssiges Liquidum von ätherartigem, etwas an Knoblauch und Schwefelkohlenstoff erinnerndem Geruch, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich, und daraus durch Wasser wieder fällbar. Sein specif. Gewicht beträgt 1,946 bei 16° C. (Frankland). Es siedet bei 72,2° C. (Frankland), bei 70° C. (Pierre); ist nicht entzündlich, zersetzt sich aber in der Flamme eines brennenden Körpers unter Ausstossung von violetten Joddämpfen. Seine Dampfdichte beträgt 5,417 (Marchand).

$^1/_2$ Vol. Aethylgas	1,002
$^1/_2$ Vol. Joddampf	4,383
1 Vol. Aethyljodürgas	5,385.

Zur Darstellung des Aethyljodürs sind verschiedene Vorschriften gegeben, welche fast sämmtlich darauf hinausgehen, Alkohol durch Jodphosphor zu zersetzen. Denn obschon jene Aetherart sich auf ähnliche Weise wie das Aethylchlorür, nämlich durch Erhitzen von concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure mit Alkohol, darstellen lässt, so ist diese Methode doch viel umständlicher und auch weniger ergiebig als jene. Die Zersetzung, welche der Jodphosphor durch Alkohol erleidet, ist ganz analog derjenigen, welche er durch Wasser erfährt, nämlich $PJ_5 + 8(C_4 H_5 O . HO) = 5 C_4 H_5 J + 3 HO . PO_5 + 2 HO$. Ausser freier Phosphorsäure bildet sich übrigens gleichzeitig auch meist noch Aetherphosphorsäure.

Anstatt den Jodphosphor unmittelbar auf Alkohol einwirken zu lassen, verfährt man zweckmässiger so, dass man Phosphor mit einer alkoholischen Lösung von Jod behandelt, oder umgekehrt Jod in ein Gefäss mit Alkohol einträgt, worin sich Phosphor befindet. Frankland hat das folgende Verfahren als vortheilhaft befunden: In einem mit eiskaltem Wasser umgebenen Gefäss werden 7 Thle. Phosphor mit 35 Thln. absoluten Alkohols übergossen, und der Mischung nach und nach in kleinen Quantitäten 23 Thle. Jod zugesetzt. Die nach beendeter Zersetzung von dem gebliebenen festen Rückstande abgegossene Flüssigkeit wird alsdann im Wasserbade destillirt, das Destillat wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf mit so viel Jod versetzt, bis es schwach davon gefärbt bleibt, und über Chlorcalcium getrocknet. Dieser Zusatz von etwas überschüssigem Jod ist deshalb nothwendig, weil das Destillat meist etwas freien Phosphor enthält, welcher von Jod gebunden wird. Das noch

Wasser, freies Jod und Jodwasserstoffsäure enthaltende Product muss zur völligen Reinigung wiederholt von jedesmal erneueten Gemengen aus geschmolzenem Chlorcalcium, Quecksilber und Bleioxyd abdestillirt werden.

Nach Marchand stellt man grosse Mengen von Aethyljodür in kurzer Zeit dadurch dar, dass man eine verschliessbare Flasche zu $^{5}/_{6}$ mit absolutem Alkohol füllt, der auf 100 Thle. 2 Thle. Jod aufgelöst enthält, diese Mischung mit 20 Thln. Phosphor versetzt und in dem geschlossenen Gefäss unter häufigem Schütten so lange stehen lässt, bis sie farblos geworden ist. Man löst alsdann in einem herausgenommenen Theile dieser Flüssigkeit abermals 2 Thle. Jod, giesst diese Lösung in die Flasche zurück, die sich dann aufs Neue entfärbt, und wiederholt dies so oft, bis man etwa 66 Thle. Jod auf 100 Thle. Alkohol verbraucht hat. Die Flüssigkeit nimmt zuletzt eine ölartige Consistenz an, und löst dann eine nicht unerhebliche Menge Phosphor auf, so dass sie an der Luft raucht. Sie muss deshalb von dem noch unzersetzten festen Phosphor abgegossen, und vor der Destillation noch mit ein wenig alkoholischer Jodlösung versetzt werden, um den aufgelösten freien Phosphor zu binden. Man destillirt alsdann etwa $^{4}/_{5}$ derselben ab, fällt aus dem Destillat das von freiem Jod etwas gefärbte Aethyljodür mit Wasser, und reinigt es weiter auf die vorhin angegebene Weise.

Die übrigen noch bekannten Darstellungsmethoden des Aethyljodürs weichen in den wesentlichen Punkten nicht sehr von den beiden obigen ab, weshalb eine nähere Beschreibung derselben hier überflüssig erscheint.

Verwandlungen des Aethyljodürs. Wie das entsprechende Chlorür und Bromür wird auch das Aethyljodür von wässeriger Kalilauge, selbst beim Erhitzen nur wenig zersetzt. Alkoholische Kaliflüssigkeit zerlegt es in Jodkalium und Alkohol. — Kalium erhält sich darin bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, entzündet sich aber, wenn man es in seinem Gas erhitzt. — Heisser Natronkalk, über welchen man dampfförmiges Jodäthyl leitet, nimmt Jodwasserstoff daraus auf unter Bildung von Jodnatrium und Wasser, und Vinylwasserstoffgas entweicht: $C_4H_5J + NaO = (C_4H_3)H + NaJ + HO$. Eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man sein Gas durch eine enge, dunkel rothglühende Glasröhre treibt. Es zerfällt dann nämlich in ein Gemenge von Wasserstoff und Vinylwasserstoff, die gasförmig entweichen, und festes Vinyljodür-Jodwasserstoff, durch freies Jod meist etwas gefärbt: $2\,C_4H_5J = (C_4H_3)H + H + (C_4H_3)J\,.\,HJ$ (E. Kopp).

Die bekannte Empfindlichkeit der Jodverbindungen gegen das Licht theilt auch das Aethyljodür in hohem Maasse. Schon im zerstreuten Tageslichte färbt es sich nach und nach roth in Folge der Abscheidung von freiem Jod. Rascher wird diese Färbung durch die directen Sonnenstrahlen bewirkt. Frankland hat nun gezeigt, dass hierbei das Aethyljodür gerade auf zerfällt in Jod und freies Aethylgas, dass jedoch diese Zersetzung in dem Maasse sich verlangsamt, als die Flüssigkeit sich mehr

mit freiem Jod sättigt, und zuletzt ganz aufhört. Wenn man aber Jodäthyl zugleich mit einem anderen Körper den Sonnenstrahlen aussetzt, welcher das sich ausscheidende Jod chemisch bindet, z. B. Quecksilber, so wird dasselbe in kurzer Zeit bis auf den letzten Tropfen in Jodquecksilber und Aethylgas umgewandelt. Am raschesten erfolgt diese Trennung in der Nähe des Focus eines Brennspiegels. Dass hierbei nur Lichtstrahlen, und zwar die sogenannten chemischen Strahlen, keineswegs aber zugleich auch Wärmestrahlen mitwirken, ist durch besondere Versuche dargethan.

Man würde obiges Verhalten des Aethyljodürs mit Vortheil zur Darstellung des reinen Aethylgases benutzen können, wenn letzteres hierbei nicht eine weitere partielle Zersetzung erlitte, nämlich in Vinylwasserstoff und Aethylwasserstoff: $2\,C_4H_5 = (C_4H_3)\,H + (C_4H_5)\,H$, mit denen man daher das Aethylgas stets gemengt erhält.

Trocknes Chlor verwandelt das Aethyljodür unter Ausscheidung von Jod in Aethylchlorür. Bei länger fortgesetzter Einwirkung des Chlors wird Chlorjod gebildet. — Auch Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure machen Jod daraus frei. — Aus einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Silberoxyd fällt auf Zusatz von Aethyljodür Jodsilber nieder.

Die Leichtigkeit, mit der das Jod sich vom Aethyl trennt, macht jene Verbindung zu einem ausgezeichneten Mittel, um in gleicher Weise, wie beim Aethylbromür beschrieben, den Wasserstoff in gewissen organischen Verbindungen durch Aethyl zu substituiren, und um das Aethyl auf Metalle zu übertragen. Frankland, welcher dieses Verhalten des Aethyljodürs zuerst beobachtete, hat durch Erhitzen desselben mit Zink, Zinn u. a. dem Kakodyl analoge gepaarte Metallradicale dargestellt, die sich besonders durch ihre ungewöhnliche Affinität zu Sauerstoff, Chlor u. s. w. auszeichnen. Der Vorgang z. B. bei der Bildung des Zinkäthyls ist aus folgender Gleichung ersichtlich: $(C_4H_5)\,J + 2\,Zn = (C_4H_5)\,Zn + Zn\,J$. Ausserdem wird hierbei immer ein Theil Aethyl nebst seinen Zersetzungsproducten, nämlich Aethylwasserstoff und Vinylwasserstoffgas frei, vielleicht in Folge der weiteren zersetzenden Wirkung des Jodäthyls auf Zinkäthyl: $(C_4H_5)\,Zn + (C_4H_5)\,J = 2\,C_4H_5 + Zn\,J$. Aehnliche gepaarte Radicale, z. B. vom Antimon und Arsenik lassen sich nach Löwig durch doppelte Zersetzung von Antimon- oder Arsenkalium und Jodäthyl erhalten.

Aethylfluorür.

Diese Aetherart entsteht nach Reinsch, wenn man absoluten Alkohol in einem mit Kältemischung umgebenen Gefäss von Platin oder Blei mit Flusssäuredämpfen sättigt, dann aus einer Retorte von Platin oder Blei $^1/_4$ des Volumens abdestillirt, und das Destillat mit Wasser fällt. Es scheidet sich dabei ein leichtflüssiges, sehr flüchtiges Liquidum aus, wel-

ches löffelkrautartig riecht und schmeckt, und mit bläulicher Flamme brennt unter Ausstossung von Flusssäuredämpfen. Diese Flüssigkeit, welche für Aethylfluorür angesehen werden kann, lässt sich nicht in Glasgefässen aufbewahren. Sie ist weder analysirt, noch auch weiter studirt.

Aethylcyanür.

Syn. Cyanäthyl, Cyanwasserstoffäther, Propionitril. — Von Pelouze 1834 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_6 H_5 N = (C_4 H_5) Cy$. — Das Cyanäthyl ist ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum von durchdringendem widrigem Geruch, ohne dass jedoch die Dämpfe desselben, eingeathmet, auf die Gesundheit nachtheilig einwirken. Innerlich genommen ist es giftig. Es hat ein specif. Gewicht von 0,787 bei 15° C., siedet bei 88° C. *); ist in reinem Wasser ziemlich löslich, wird aber durch Zusatz von Kochsalz wieder ausgeschieden. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in allen Verhältnissen mischen. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 1,928 (Pelouze).

1/2 Vol. Aethylgas	1,002
1/2 Vol. Cyangas	0,898
1 Vol. Aethylcyanürdampf	1,900.

Die Darstellung des Cyanäthyls gelingt auf verschiedene Weise. Man destillirt aus einer in ein Sandbad eingesetzten Retorte ein trocknes Gemenge von 1 Thle. fein gepulvertem Cyankalium und 1 1/2 bis 2 Thln. äthyloxydschwefelsaurem Kali bei allmälig steigender Temperatur: $(KO . SO_3 + C_4 H_5 O . SO_3) + KCy = (C_4 H_5) Cy + 2 (KO . SO_3)$, und condensirt die übergehenden flüchtigen Producte durch einen mit dem Retortenhalse verbundenen guten Kühlapparat. Das Destillat ist eine gelbliche, widrig riechende ölige Flüssigkeit, und enthält ausser Cyanäthyl noch Alkohol, kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium (wenn das Cyankalium durch cyansaures Kali verunreinigt war, ohne Zweifel auch cyansaures und cyanursaures Aethyloxyd). Bei der Rectification desselben bleibt ein brauner schwer flüchtiger, flüssiger Rück-

*) Nach neueren Beobachtungen von Grimm verliert jenes Cyanäthyl, wenn man seine wässerige Lösung mit wenig verdünnter Salzsäure schüttelt, seinen widrigen Geruch leicht und vollkommen. Bei nachheriger Destillation dieser sauren Flüssigkeit geht zuerst ein farbloses ölartiges Liquidum über von nicht unangenehmem, schwachem ätherartigen Geruch, welches, über Chlorcalcium getrocknet, hernach eine constante Siedetemperatur von 98° C zeigt, in seinen übrigen Eigenschaften aber die grösste Uebereinstimmung mit dem riechenden Cyanäthyl besitzt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der widrige Geruch von kleinen Beimengungen von Cyanammonium und vielleicht auch von cyansaurem Aethyloxyd herrührt. Demnach würde das auf obigem Wege von diesen Beimengungen befreite, wenig riechende und bei 98° C. siedende Product das reine Aethylcyanür sein.

stand, aus dem sich nach längerem Stehen schöne klare Krystalle absetzen, die vielleicht cyanursaures Aethyloxyd sind. Zur weiteren Reinigung wird das hierbei übergegangene flüchtigere Product wiederholt mit Wasser geschüttelt, das ungelöst bleibende Cyanäthyl über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Durch Zusatz von Kochsalz zu jenen Waschwassern lässt sich noch eine nicht unerhebliche Menge Cyanäthyl daraus abscheiden.

Nach Williamson erhält man das Cyanäthyl sehr leicht und rein, wenn man (rothes) Jodäthyl mit etwas mehr als der äquivalenten Menge gepulverten Cyankaliums (etwa 1 Thl. auf 2 Thle. Jodäthyl) und 4 Thle. Alkohol in einem Kolben erhitzt, welcher mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden ist, so dass das Verdampfende verdichtet wieder zurückfliesst. Wenn alles Jodäthyl zersetzt ist, wird der Inhalt des Kolbens zur Trockne destillirt und das Destillat, wie angegeben, weiter gereinigt.

Auch durch Destillation von trocknem propionsauren Ammoniak oder von Propionamid mit wasserfreier Phosphorsäure geht Cyanäthyl (Propionitril) über: $H_4NO \,.\, (C_4H_5)^\frown C_2O_3 + xPO_5 = (C_4H_5)C_2N + 4HO \,.\, xPO_5$.

Durch Behandlung des Cyanäthyls mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge bildet sich auffallender Weise weder Cyankalium noch Alkohol, wie es überhaupt noch nicht gelungen ist, aus dem Cyanäthyl direct Alkohol zu regeneriren, sondern es findet eine ähnliche Verwandlung Statt, wie sie Cyanwasserstoffsäure erleidet. Der Stickstoff des Cyans verwandelt sich nämlich, indem gleichzeitig Wasser zersetzt wird, in Ammoniak, welches sich verflüchtigt, und im Rückstande bleibt propionsaures Kali. Diese Zersetzung und ihre Analogie mit der Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Ammoniak und Ameisensäure erhellt aus folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{HC_2N}_{\text{Cyanwasserstoff}} + KO + 3HO = \underbrace{KO \,.\, H^\frown C_2, O_3}_{\text{ameisensaures Kali}} + H_3N$$

$$\underbrace{(C_4H_5)C_2N}_{\text{Cyanäthyl}} + KO + 3HO = \underbrace{KO \,.\, (C_4H_5)^\frown C_2, O_3}_{\text{propionsaures Kali}} + H_3N.$$

Die nämliche Metamorphose bewirken verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure, wenn man Cyanäthyl anhaltend damit kocht. — Kalium wirkt energisch auf wasserhaltiges Cyanäthyl ein und verwandelt sich damit in Cyankalium und Aethylwasserstoff (s. d.), welcher gasförmig entweicht: $(C_4H_5)Cy + 2K + HO = KCy + KO + (C_4H_5)H$. Gleichzeitig erleidet hierbei das Cyanäthyl theilweise eine Umsetzung seiner Elemente zu einer metameren Verbindung, das Kyanäthin: $C_{18}H_{15}N_3 = 3(C_4H_5 \,.\, C_2N)$, eine organische Salzbasis, welche mit dem Cyankalium im Rückstande bleibt.

21 AUG 1947

Aethylrhodanür.

Syn.: **Aethylsulfocyanür, Schwefelcyanäthyl.** Von Cahours 1845 entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5) \cdot CyS_2$. — Es ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem Knoblauchgeruch und süssem, dem Anis ähnlichem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist der des Wassers sehr nahe gleich und beträgt bei 16° C. 1,02. Es siedet bei 146° C., ist im Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Seine Dampfdichte beträgt 3,018.

Man erhält das Aethylrhodanür leicht und in reichlicher Menge durch Destillation eines Gemenges gleicher Theile von ätherschwefelsaurem Kali (oder Kalk) und Kaliumrhodanür aus einer geräumigen Retorte, welche, da die Masse im Anfang stark aufschäumt, nur zum zehnten Theil damit gefüllt sein darf. Wegen des heftigen Stossens ist es rathsam, die Destillation anfangs aus einem Oelbade vorzunehmen und hernach, wenn die Masse compact und trocken geworden ist, über freiem Feuer zu beenden. Das mit Wasser übergehende, meist etwas Ammoniak und Blausäure enthaltende Destillat wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Wenn die Siedetemperatur auf 146° C. gestiegen ist, auf welchem Punkte sie lange constant bleibt, wird die Vorlage gewechselt. Das bei jener Temperatur übergegangene Destillat ist fast reines Aethylrhodanür. Durch abermalige Rectification kann man es leicht völlig rein erhalten.

Eine andere, jedoch weniger ergiebige Bereitungsweise besteht darin, dass man eine concentrirte alkoholische Lösung von Kaliumrhodanür mit Aethylchlorürgas sättigt, und die Mischung einige Wochen lang in die Sonne stellt, wobei sich eine reichliche Menge Chlorkalium abscheidet: $K \cdot CyS_2 + (C_4H_5)Cl = KCl + (C_4H_5)CyS_2$. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird dann mit dem gleichen Wasser vermischt und destillirt, das Destillat mit dem doppelten Volumen Aether und darauf mit so viel Wasser versetzt, dass sich der Aether abscheidet, welcher nun das gebildete Aethylrhodanür aufgelöst enthält. Durch Rectification lässt sich letzteres von dem leichter flüchtigen Aether leicht trennen.

Das Aethylrhodanür wird von **wässeriger Kalilauge**, auch bei anhaltendem Kochen, nicht verändert; concentrirte alkoholische Kaliflüssigkeit dagegen zerlegt es schon in der Kälte unter Abscheidung von Cyankalium. Die Flüssigkeit nimmt dabei den eigenthümlich lauchartigen Geruch des Mercaptans an. — Eine alkoholische Lösung von **Schwefelkalium** verwandelt sich damit, nach Löwig, in Kaliumrhodanür und einfach Schwefeläthyl. — Metallsalze werden vom Aethylrhodanür, in Alkohol gelöst, nicht gefällt. — **Chlor** und **Brom** wirken auf das Aethylrhodanür heftig ein, und erzeugen damit Producte, deren Natur noch nicht genauer erforscht ist. — **Starke Salpetersäure** oxydirt das Aethyl-

rhodanür leicht zu Aethyldithionsäure: $HO . (C_4H_5)^\frown S_2, O_5$, Kohlensäure, Stickoxyd und salpetrige Säure. Schwefelsäure wird dabei nur wenig gebildet.

Verbindungen des Aethyls mit Schwefel, Selen und Tellur.

Aethylsulfuret.

Syn.: Einfach Schwefeläthyl, Aethylsulfid, Schwefelwasserstoffäther. Von Döbereiner entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5) S$. — Das Aethylsulfuret ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von starkem knoblauchartigen Geruch, die bei 91° C. siedet (Pierre), mit Wasser nicht mischbar ist, sich aber in Alkohol und Aether leicht löst. Sein specif. Gewicht ist 0,836 bei 20° C. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Bildung von schwefligsaurem Gas. Seine Dampfdichte beträgt 3,0 (Regnault).

1 Vol. Aethyl	2,005
$^1/_6$ Vol. Schwefeldampf .	1,105
1 Vol. Schwefeläthyl . .	3,110.

Man bereitet das Aethylsulfuret am besten durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfuret mittelst Chloräthyl: $KS + (C_4H_5) Cl = KCl + (C_4H_5) S$. Eine weingeistige Kalilösung wird in zwei Theile getheilt, die eine etwas kleinere Hälfte mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt, und dann das so erzeugte Kaliumsulfhydrat mit der anderen grösseren Hälfte der Kaliflüssigkeit gemischt, wodurch einfach Schwefelkalium entsteht. Diese Auflösung, welche etwas freies Kali, aber kein Kaliumsulfhydrat enthalten darf, wird in einer tubulirten Retorte mit reinem Aethylchlorürgas gesättigt, anfangs in der Kälte, hernach unter Erwärmen, worauf sich sogleich Chlorkalium abscheidet. Wenn man alsdann, während Aethylchlorürgas ununterbrochen hindurchstreicht, bis zum Sieden erhitzt, so geht Aethylsulfuret mit Alkohol in die Vorlage über. Nach Zusatz von Wasser zum Destillat scheidet sich ersteres ab; durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt, besitzt es die obigen Eigenschaften.

Das Aethylsulfuret bildet sich ebenfalls durch Destillation äquivalenter Mengen von ätherschwefelsaurem Kali und Schwefelkalium, sowie beim Auflösen von Schwefeleisen in einer Mischung von concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol.

Es ist bemerkenswerth, dass das Aethylsulfuret von kochender wässeriger Kalilauge eben so wenig wie das Aethylchlorür verändert wird.

Erst wenn man es über Kalihydrat destillirt, findet theilweise Zersetzung Statt in Schwefelkalium und Alkohol. — Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, und unter Entwickelung von salpetriger Säure und Kohlensäure zum Theil in Aethyldithionsäure verwandelt.— Chlorgas wirkt sehr energisch darauf ein. Es entflammt, wenn man es in eine mit Chlor gefüllte Flasche tropft. Leitet man dagegen trocknes Chlor in einen Schwefeläthyl enthaltenden Ballon, und setzt denselben dem schwachen Tageslichte aus, so sieht man jenes bald verschwinden und chlorwasserstoffsaures Gas an seine Stelle treten. Durch öfter wiederholte Füllung des Ballons mit Chlorgas und darauf folgende Einwirkung von immer intensiverem Lichte, zuletzt durch starkes Sonnenlicht, geht das Aethylsulfuret in eine gelbe ölartige Flüssigkeit über von unerträglich stinkendem Geruch, die ihrer empirischen Zusammensetzung (C_4HCl_4S) und Entstehungsweise nach als Aethylsulfuret betrachtet werden könnte, worin 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Chlor substituirt sind. So wenig auch das chemische Verhalten dieses Körpers bekannt ist, so lässt sich doch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass derselbe nicht mehr die Constitution des Schwefeläthyls besitzt, sondern der Acetylreihe angehört. Er soll deshalb auch später erst unter den Acetylverbindungen als Dichloracetyldichlorosulfid ausführlicher beschrieben werden.

Aethyldisulfuret.

Zweifach Schwefeläthyl, Thialöl (Zeise). Von Zeise entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)S_2$. Es ist eine farblose, ölartige, mit Alkohol und Aether mischbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von widrigem, knoblauchartigem Geruch und scharfem, hintennach süsslichem Geschmack. Es besitzt ein dem Wasser nahe gleiches specifisches Gewicht, siedet bei 151° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme unter Ausgabe schwefligsaurer Dämpfe. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 4,27 (Cahours).

1 Vol. Aethyl	2,00
$^1/_3$ Vol. Schwefeldampf .	2,21
1 Vol. Aethyldisulfuret .	4,21.

Es entsteht durch Destillation concentrirter wässeriger Lösungen von ätherschwefelsaurem Kali und zweifach oder mehrfach Schwefelkalium. Bei Anwendung von zweifach oder fünffach Schwefelkalium wird Schwefel abgeschieden, ausserdem aber noch eine geringe Menge Aethyltrisulfuret gebildet, von dem das flüchtigere Aethyldisulfuret durch fractionirte Destillation befreit werden kann. Man destillirt am besten aus einer tubulirten Retorte 2 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Thl. zweifach Schwefelkalium (oder gleiche Theile ätherschwefelsaures Kali und gewöhnliche Schwefelleber) und 5 Thln. Wasser, giesst, wenn der Rück-

stand anfängt dick zu werden, neues Wasser hinzu und wiederholt dies, so lange mit dem überdestillirenden Wasser noch Oeltropfen übergehen. Das unreine ölartige, gelb gefärbte Destillat wird mehrere Male mit grösseren Mengen frischen Wassers geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet, und für sich destillirt, bis der Siedepunkt von 151°C. auf circa 190°C. gestiegen ist. Das Uebergegangene wird abermals der fractionirten Destillation unterworfen, und dies so oft wiederholt, bis man zuletzt ein constant bei 151° C. siedendes Product erhält.

Das Aethyldisulfuret hält sich an der Luft unverändert und wird selbst durch Kochen mit Kalilauge nur langsam zersetzt. Auch Salzsäure und kalte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung darauf. Von heisser Schwefelsäure wird es unter Ausgabe von schwefliger Säure zerstört. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, liefert es unter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen eine farblose Flüssigkeit, wahrscheinlich die Verbindung $(C_4 H_5) S_2 O_2$ nebst Schwefelsäure und Aethyldithionsäure. — Chlor zersetzt es leicht, besonders unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes; mit Brom erzeugt es eine in Wasser lösliche Verbindung, welche bei der Destillation, ausser Bromwasserstoffsäure, eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit giebt.

Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Aethyldisulfuret zu einer gelben Masse; seine alkoholische Lösung erzeugt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit essigsaurem Bleioxyd einen flockigen gelben Niederschlag.

Das Aethyldisulfuret ist eine jener merkwürdigen Substanzen, welche, ähnlich den aus Aethyl und Metallen zusammengesetzten organischen Verbindungen, die Rolle eines Radicals spielt. Seine Eigenschaften als Radical sind zwar in seinem chemischen Verhalten nicht so deutlich ausgesprochen wie beim Selenäthyl; doch mag dies hauptsächlich wohl darin seinen Grund haben, dass dieser Körper von diesem Gesichtspunkte aus noch nicht gehörig studirt worden ist.

Zu den bis jetzt bekannten Verbindungen, in denen das zweifach Schwefeläthyl als Radical auftritt, gehört die Aethyldithionsäure genannte Säure: $HO . (C_4 H_5)^\frown S_2 O_5$, und die neben jener bei der Oxydation des Aethylsulfhydrats entstehende niedere Sauerstoffverbindung: $(C_4 H_5)^\frown S_2 O_2$. Vielleicht wird später auch noch das Aethyltrisulfuret als eine Schwefelverbindung des Radicals $(C_4 H_5)^\frown S_2$, nämlich als $(C_4 H_5)^\frown S_2, S$ erkannt.

Aethyltrisulfuret.

Dreifach Schwefeläthyl. — Zusammensetzung: $(C_4 H_5) S_3$. Bildet sich neben dem Aethyldisulfuret (s. o.) bei dessen Bereitung aus dreifach oder fünffach Schwefelkalium und ätherschwefelsaurem Kali. Es ist weniger flüchtig als das Aethyldisulfuret, doch hat sein Siedepunkt nicht bestimmt werden können, da es bei der Destillation eine Zersetzung erleidet. Nur mit Wasser lässt es sich unverändert überdestilliren, als gelb-

liches ölartiges Liquidum von widrig knoblauchartigem Geruch. Es ist schwerer als Wasser, und unterscheidet sich schon hierdurch wesentlich vom zweifach Schwefeläthyl. Mit Kalilauge und Luft in Berührung soll es Alkohol und unterschwefligsaures Kali erzeugen.

Ob die nach dem Vermischen alkoholischer Lösungen von oxalsaurem Aethyloxyd und fünffach Schwefelkalium auf Zusatz von Wasser niederfallende weisse, schmelzbare, süssschmeckende Substanz fünffach Schwefeläthyl ist, bedarf einer weiteren Prüfung.

Verbindungen des einfach Schwefeläthyls.

Das Aethylsulfuret vereinigt sich direct mit Chlormetallen zu Doppelverbindungen, von denen bis jetzt zwei bekannt sind, nämlich das Schwefeläthyl-Quecksilberchlorid und -Platinchlorid.

Schwefeläthyl-Quecksilberchlorid, $(C_4H_5)\,S\,.\,HgCl$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid tropfenweise mit Schwefeläthyl oder mit einer alkoholischen Lösung desselben versetzt, ohne jedoch von letzterem einen Ueberschuss zu nehmen. Die Doppelverbindung scheidet sich beim Umschütteln in feinen dicht verwebten Nadeln ab. Bei Anwendung von überschüssigem Schwefeläthyl erhält man eine zähe weisse Masse, die indess in Berührung mit neuer Quecksilberchloridlösung sich ebenfalls in Nadeln verwandelt. Wird die Krystallmasse, nachdem man sie auf dem Filter mit kaltem Wasser und Alkohol ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet hat, in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet sich die reine Verbindung beim Erkalten in schönen, langen, feinen Krystallnadeln ab, die vollkommen farblos sind, das Licht stark brechen und einen sehr unangenehmen Geruch besitzen. Durch langsames Verdunsten ihrer Auflösung in Aether oder Holzgeist erhält man schiefe rhombische Prismen. Sie sind schwerer als Wasser, schmelzen bei 90°C. zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. An der Luft werden die Krystalle nach und nach undurchsichtig, während Schwefeläthyl daraus abdunstet. Durch gelindes Erhitzen zersetzen sie sich in Quecksilber und dichte, übel riechende, mit grüner Flamme brennbare, weisse Dämpfe, mit Zurücklassung eines kohligen Rückstandes.

Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen jener Substanz Schwefelquecksilber. Schwefelwasserstoffgas, über die trockne Verbindung geleitet, zerlegt dieselbe, wobei Chlorwasserstoff und Schwefeläthyl übergehen. Salpetersäure zerstört sie schon in der Kälte unter Entwickelung röthlicher Dämpfe. Der Rückstand enthält jedoch keine Schwefelsäure, sondern wahrscheinlich Aethyldithionsäure. Siedende Schwefelsäure zersetzt und schwärzt sie. Kali und Kalk färben die Krystalle gelb; Ammoniak erzeugt in der ätherischen Lösung denselben weissen Niederschlag, der aus Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak entsteht.

Schwefeläthyl-Platinchlorid: $2\,(C_4H_5S)\,.\,PtCl_2$. Die Bildungs-

weise und Eigenschaften dieser Verbindung sind der vorigen sehr ähnlich. Sie schmilzt bei 108° C., brennt beim Erhitzen an der Luft mit grüner, stark russender Flamme und hinterlässt dabei metallisches Platin.

Das einfach Schwefeläthyl geht ebenfalls mit Schwefelmetallen Verbindungen ein und erzeugt damit Sulfosalze, in denen jenes die Rolle einer schwachen Säure zu spielen scheint. Ausserdem vermag es sich auch mit stärkeren Sulfosäuren, und sogar mit Sauerstoffsäuren zu zusammengesetzten Aetherarten zu vereinigen, in denen es sich wie eine schwache Sulfobasis verhält. Keine dieser Verbindungen ist bis jetzt direct aus dem Schwefeläthyl hervorgebracht worden. Diejenigen Sulfosalze, worin das Schwefeläthyl als Säure auftritt, können als Aethylsulfidsalze bezeichnet werden. Zu diesen ist auch das Aethylsufhydrat zu rechnen, woraus durch doppelte Zersetzung alle übrigen Aethylsulfidsalze dargestellt werden.

Aethylsulfhydrat.

Syn.: Aethylsulfid-Wasserstoff, Mercaptan, Schwefelalkohol. Von Zeise 1833 entdeckt. Der Name Mercaptan, den diese Verbindung gewöhnlich führt, ist aus „*Mercurio aptum*" gebildet, da dieselbe sich durch grosse Affinität zum Quecksilber auszeichnet.

Zusammensetzung: $HS.C_4H_5S$. — Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst penetrantem, widrigem lauchartigen Geruch und Geschmack, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, von 0,835 specif. Gewicht bei 21° C. Es siedet bei 36,2° C., wird bei — 22° noch nicht fest. Ein Tropfen davon, der an einem Glasstabe hängt und einem starken Luftstrome ausgesetzt wird, erstarrt in Folge der durch seine Verdunstung erzeugten Kälte zu einer blättrigen weichen Masse, die sehr schnell wieder schmilzt. Es ist äusserst leicht entzündlich, und brennt mit blauer Flamme. Das specif. Gewicht seines Gases beträgt 2,1 (Bunsen).

$^1/_2$ Vol. Schwefeläthyl . . .	1,555
$^1/_2$ Vol. Schwefelwasserstoff .	0,587
1 Vol. Aethylsulfhydrat . .	2,142.

Seine Bildung ist der des einfach Schwefeläthyls gleich (s. S. 195). Man erhält es durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Aethylchlorürgas und Destillation dieser Flüssigkeit unter beständigem Zuleiten von letzterem Gas: $KS.HS + (C_4H_5)Cl = HS.C_4H_5S + KCl$. Es entsteht ferner durch Destillation wässeriger Lösungen von ätherschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat: $(KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3) + KS.HS = (HS.C_4H_5S) + 2(KO.SO_3)$.

Wöhler empfiehlt zur Darstellung des Aethylsulfhydrats eine Mischung von 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Alkohol mit kohlensaurem

Kali zu neutralisiren, dann noch eben so viel Aetzkali darin aufzulösen, als von dem letzteren Salze verbraucht ist, und die vom auskrystallisirten schwefelsauren Kali abfiltrirte Lösung von ätherschwefelsaurem Kali und Kalihydrat mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und zu destilliren. — Die zweckmässigste Bereitungsmethode, nach Liebig, ist folgende: Wässerige Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht wird mit Schwefelwasserstoff übersättigt, darauf mit einem gleichen Volumen einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk von demselben specifischen Gewichte vermischt und in einer Retorte gelinde erwärmt.

Das sehr flüchtige überdestillirende Aethylsulfhydrat muss durch einen mit Eiswasser gefüllten Kühlapparat gut abgekühlt und in einem mit Kältemischung umgebenen Gefäss aufgefangen werden. Es enthält noch zweifach Schwefeläthyl und auch noch Alkohol beigemengt. Um es davon zu befreien, schüttelt man es mit kaltem Wasser, trocknet darauf über Chlorcalcium und destillirt. Das zuerst Uebergehende ist fast ganz reines Aethylsulfhydrat und enthält nur noch etwas Schwefelwasserstoff aufgelöst, von dem man es am besten durch Rectification über Aethylsulfid-Quecksilber (vergl. S. 203) befreit.

Das Aethylsulfhydrat löst Schwefel und Phosphor zwar langsam, aber doch ziemlich reichlich auf, ebenfalls Jod, und bildet mit letzterem eine braunrothe Flüssigkeit, welche durch Schütteln mit Wasser entfärbt wird, indem dabei Jodwasserstoffsäure und zweifach Schwefeläthyl entstehen. — Es absorbirt viel Stickoxydgas und färbt sich damit dunkelblutroth. An der Luft, besonders im Sonnenlichte, dunstet das aufgelöste Gas in Form von rothen salpetrigsauren Dämpfen wieder daraus ab. — Von mässig concentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen in ein scharfes sauerstoffhaltiges Oel verwandelt, von der Zusammensetzung: $(C_4H_5)\,S_2O_2$, welches durch weiter fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Aethyldithionsäure übergeht. — Mit Kalium vereinigt es sich unter lebhafter Wasserstoffgasentbindung zu Aethylsulfid-Kalium. Wässerige und alkoholische Kalilösung ist ohne Einwirkung darauf. Festes Kalihydrat erweicht darin, nach Zusatz von Wasser scheidet sich das Aethylsulfhydrat wieder unverändert ab.

In seinem Verhalten gegen Metalloxyde und Metalloxydsalze zeigt das Aethylsulfhydrat eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff. Wie dieser fällt es einige der schweren Metalloxyde aus schwach sauren Lösungen, z. B. Quecksilberchlorid, unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure als Aethylsulfid-Metalle; andere, wie Kupfer- und Bleioxyd, aus ihren essigsauren Verbindungen. Auf diejenigen Metalle, deren neutrale Salzlösungen nicht durch Schwefelwasserstoff, aber durch ein auflösliches Schwefelmetall gefällt werden, scheint auch das Aethylsulfhydrat ohne Einwirkung zu sein. Diese werden aber von Aethylsulfid-Kalium gefällt. Jene Aethylsulfid-Schwefelmetalle lassen sich auch direct durch Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf die Metalloxyde selbst erhalten. Besonders ausgezeichnet ist die Verwandtschaft des Aethyl-

sulfhydrats zum Gold und Quecksilber, mit deren Oxyden es sich selbst in sehr verdünnter weingeistiger Lösung unter starker Wärmeentwickelung verbindet.

Demnach könnte man das Aethylsulfhydrat als eine dem Schwefelwasserstoff correspondirende Wasserstoffverbindung des zusammengesetzten Radicals $C_4H_5S_2$ betrachten, welches sich wie der Schwefel des Schwefelwasserstoffs vom Wasserstoff auf andere Metalle übertragen lässt, eine Ansicht, die auch von Zeise, dem Entdecker jener Verbindungen, ursprünglich aufgestellt worden ist. Mit dieser Vorstellung bleibt jedoch der Umstand schwer zu vereinigen, dass das Aethylsulfhydrat sich nicht mit den Alkalien vereinigt, wie man erwarten sollte, wenn dasselbe eine Wasserstoffsäure wäre. Wenn man ferner in Betracht zieht, dass diese Verbindung aus Kaliumsulfhydrat, und durch Uebertragung von S.HS auf Aethyl entsteht, so erhält die zuerst von Liebig ausgesprochene, und seitdem fast allgemein adoptirte Ansicht die grösste Wahrscheinlichkeit, dass das Aethylsulfhydrat dem Aethyloxydhydrat analog zusammengesetzt sei, wie in seinem Namen ausgesprochen ist. Auch offenbart sich in seinem oben besprochenen Verhalten gegen Kalium und Kalihydrat eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit dem Alkohol, in so fern beide Kalium unter Wasserstoffentwickelung auflösen und damit die correspondirenden Verbindungen $KO.C_4H_5O$ und $KS.C_4H_5S$ liefern, wohingegen, wie vom Aethylsulfhydrat nachgewiesen und vom Aethyloxydhydrat sehr wahrscheinlich ist, beide mit Kalihydrat jene Körper nicht zu erzeugen vermögen.

Aethylsulfid-Metalle.

Mercaptide, Mercaptum-Metalle, werden die salzartigen Verbindungen des Aethylsulfids mit Schwefelmetallen genannt, in denen das Aethylsulfid sich wie eine schwache Sulfosäure verhält. Man erhält sie meist direct aus dem Aethylsulfhydrat, die der Alkalimetalle durch unmittelbare Einwirkung derselben auf jenes, die der schweren Metalle durch Fällung ihrer löslichen neutralen Salze mittelst Aethylsulfid-Kalium oder Aethylsulfhydrat, oder aus letzteren durch Behandlung mit den Oxyden selbst. Erstere sind im Wasser und Alkohol löslich und wenig beständig, letztere meist unlösliche, helle oder hellgelb gefärbte Verbindungen.

Aethylsulfid-Kalium, $KS.C_4H_5S$, entsteht durch Auflösen von Kalium in Aethylsulfhydrat unter Wasserstoffentbindung: $HS.C_4H_5S + K = KS.C_4H_5S + H$, und bleibt, nachdem das überschüssige Aethylsulfhydrat verdampft ist, als weisse körnige Masse zurück, welche sich ohne Zersetzung bis 100°C. erhitzen lässt, in höherer Temperatur schmilzt, und sich dann zersetzt. Es ist im Wasser leicht, im Alkohol weniger leicht löslich. Beide Lösungen reagiren alkalisch und fällen Bleisalze gelb. Die alkoholische Lösung kann ohne Zersetzung zum Sieden er-

hitzt werden, die wässerige Lösung ist weniger beständig; denn nachdem sie gekocht ist, fällt sie Bleisalze weiss. Beide verändern sich rasch an der Luft, indem kohlensaures Kali entsteht. Verdünnte Säuren zersetzen die Verbindung unter Aufbrausen, jedoch ohne dass sich hierbei Aethylsulfhydrat bildet. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung von Aethylsulfid-Kalium entsteht die Verbindung $KS . CO_2 - C_4H_5S . CO_2$, d. i. ätherkohlensaures Kali, worin der Sauerstoff der Basen durch Schwefel ersetzt ist.

Aethylsulfid-Natrium, $NaS . C_4H_5S$, wird auf gleiche Weise wie die Kaliumverbindung erhalten, und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie dieses.

Aethylsulfid-Blei, $PbS . C_4H_5S$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat und essigsaurem Bleioxyd als ein gelber krystallinischer Körper nieder, der sich in überschüssigem essigsauren Bleioxyd wieder auflöst. Er schmilzt schon bei gelinder Wärme unter Schwärzung. Kalilauge verändert ihn nicht.

Aethylsulfid-Kupfer, $CuS . C_4H_5S$, ist ein weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver, unlöslich in Wasser und nur wenig auflöslich in Alkohol, welches beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat und essigsaurem Kupferoxyd gallertartig niederfällt. Es bildet sich ebenfalls durch Fällung wässeriger Lösungen von Aethylsulfid-Kalium und schwefelsaurem Kupferoxyd; am leichtesten, wenn man fein geriebenes Kupferoxyd mit Aethylsulfhydrat übergiesst, worin jenes sich nach einiger Zeit in eine weisse voluminöse Salzmasse verwandelt, oder wenn man über heisses Kupferoxyd gasförmiges Aethylsulfhydrat leitet. Das Aethylsulfid-Kupfer verträgt ziemlich starke Hitze, brennt im Kerzenlichte mit blaugrauer Flamme und wird von Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Es wird nicht von heisser Kalilauge zersetzt.

Aethylsulfid-Quecksilber, $HgS . C_4H_5S$. Man erhält diese Verbindung leicht als weisse krystallinische Salzmasse, wenn man in Aethylsulfhydrat Quecksilberoxyd in kleinen Portionen einträgt. Die Reaction ist von einer sehr starken Wärmeentwickelung begleitet, weshalb das Gefäss durch Eiswasser gut abgekühlt werden muss. Durch Erwärmen vom überschüssigen Aethylsulfhydrat und dem gebildeten Wasser befreit, kann man sie durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol leicht rein erhalten. Sie entsteht ebenfalls durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat mit Sublimatlösung. Sie ist im Wasser und in kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol löslich, von dem sie 12 bis 15 Theile zur Auflösung bedarf, und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, durchscheinenden seideglänzenden Blättchen, die nach dem Trocknen starken Silberglanz besitzen. Sie ist luft- und lichtbeständig, schmilzt bei circa 86° C. zu einem ölartigen schweren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer farblosen, fettig anzufühlenden krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist selbst im geschmolzenen Zustande beinahe geruchlos, verbreitet aber beim Reiben einen schwachen widrigen

Geruch. Ueber 125° C. erhitzt, zersetzt sie sich unter Entbindung eines die Augen stark angreifenden Dampfes und giebt bei 130° C. ein schweres schwefelhaltiges Oel aus. — Wässerige Kalilauge verändert das Aethylsulfid-Quecksilber auch beim Kochen nicht; einfach Schwefelkalium, in Wasser gelöst, erzeugt damit bei gelindem Erwärmen Schwefelquecksilber, aber die farblose alkalische Lösung enthält noch Aethylsulfid-Quecksilber, vielleicht mit dem gebildeten Aethylsulfid-Kalium zu einem Doppelsalz vereinigt. Auch Schwefelwasserstoff zerlegt es sowohl auf nassem wie auf trocknem Wege vollständig in Aethylsulfhydrat und Schwefelquecksilber. — Von verdünnter Salzsäure wird es in der Wärme langsam gelöst; beim Erkalten scheiden sich daraus wieder glänzende Krystalle ab. — Concentrirte Salpetersäure löst es unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen zu einer rothbraunen, nach dem Erkalten farblosen Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein farbloses Oel niederschlägt. — Metallisches Blei scheidet aus geschmolzenem Aethylsulfid-Quecksilber letzteres Metall aus, unter Bildung von Schwefeläthyl, Schwefelblei und Bleiamalgam.

Das Aethylsulfid-Quecksilber vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu einer Doppelverbindung: $HgS . C_4H_5S + HgCl$, welche man durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat mit überschüssigem Quecksilberchlorid erhält. Der anfangs voluminöse Niederschlag verwandelt sich, wenn er einige Zeit mit der Mutterlauge in Berührung bleibt, in krystallinische Blättchen von obiger Zusammensetzung. Diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich, wird von Salpetersäure wenig angegriffen, von Kali nur partiell unter Ausscheidung von Quecksilberoxyd verändert, von Schwefelammonium zersetzt, indem sich Schwefelquecksilber ausscheidet. Sie verträgt eine Temperatur von 160° C., ohne zerlegt zu werden.

Aethylsulfid-Gold, $AuS . C_4H_5S$. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat (1 Thl. in 70 Thln. Alkohol) und Goldchlorid (1 Thl. in 20 Thln. Alkohol) mit der Vorsicht, dass ersteres im Ueberfluss bleibt, fällt jene Verbindung als weisse, dicke breiige Masse nieder, die durch Waschen zuerst mit kaltem, hernach mit kochendem Alkohol gereinigt wird. 1 At. Goldchlorid zerlegt sich hierbei mit 1 At. Aethylsulfhydrat in 1 At. Aethylsulfid-Gold und 2 At. Chlor, welche mit einem anderen Antheile freien Aethylsulfhydrats sich verbinden. Auch festes Goldchlorid liefert mit Aethylsulfhydrat diese Verbindung unter Entbindung von salzsauren Dämpfen; ebenfalls Goldoxyd, welches sich mit einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat unter starker Wärmeentwickelung in Aethylsulfid-Gold verwandelt. — Dasselbe ist in Wasser und Alkohol unlöslich und bleibt noch bei 190° C. unverändert. Stärker erhitzt, zerlegt es sich in Gold und ein flüchtiges, wie Aethylsulfhydrat riechendes Oel von ohngefähr 1,0 specif. Gewicht, welches überdestillirt. Kali, Salzsäure und Schwefel-

säure verändern das Goldsalz nicht, Salpetersäure zerlegt es unter lebhafter Gasentwickelung.

Aethylsulfid-Silber, $AgS . C_4H_5S$, ist eine weisse unlösliche Substanz, die sich durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat auf frisch gefälltes flockiges Chlorsilber bildet. Der weisse Niederschlag, welcher beim Vermischen wässeriger Lösungen von Aethylsulfhydrat und salpetersaurem Silberoxyd entsteht, enthält noch salpetersaures Salz beigemengt.

Aethylsulfid-Platin, $PtS . C_4H_5S$, ist ein gelbes lockeres Pulver, welches sehr starke Hitze verträgt, ohne sich zu schwärzen; es fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Platinchlorid und überschüssigem Aethylsulfhydrat nieder.

Kohlensulfid-Aethyl.

Syn.: Aethylsulfocarbonat, von Schweitzer 1844 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5S . CS_2$. — Diese Aetherart, welche dem kohlensauren Aethyloxyd $(C_4H_5O . CO_2)$ in ihrer Zusammensetzung entspricht, ist ein gelbes ölartiges, in Wasser untersinkendes, darin unlösliches Liquidum von süssem knoblauchartigen Geruch und angenehm süsslichem, anisartigem Geschmack. Sie siedet zwischen 237° und 240°C. (Debus), und lässt sich unverändert überdestilliren. Beim Entzünden brennt sie mit blauer Flamme.

Das Kohlensulfid-Aethyl entsteht nicht durch directe Vereinigung des Schwefeläthyls mit Schwefelkohlenstoff; es lässt sich aber leicht durch Einwirkung von Aethylchlorür auf Kohlensulfid-Kalium erhalten $(KS . CS_2 + C_4H_5Cl = C_4H_5S . CS_2 + KCl)$, wenn man eine alkoholische Lösung von Kohlensulfid-Kalium, [die durch Vermischen von einfach Schwefelkalium (in Alkohol) mit Kohlensulfid entsteht], mit Aethylchlorürgas sättigt, darauf einige Tage sich überlässt, und, nachdem sich Krystalle von Chlorkalium abgesetzt haben, aufs Neue Aethylchlorür einleitet, wiederum die Krystallisation von Chlorkalium abwartet und dies noch einige Male wiederholt, bis alles Kohlensulfid-Kalium zerstört ist. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann das Kohlensulfid-Aethyl in ölartigen Tropfen ab, meistens noch durch freies Kohlensulfid verunreinigt, welches sich aber durch Schütteln mit einer kalten wässerigen Lösung von Schwefelkalium oder Kali entfernen lässt. Bei darauf folgender fractionirter Destillation dieses Products geht dann jene Verbindung zwischen 237° und 240°C. rein über. Da die Angabe von Schweitzer, dass das Kohlensulfid-Aethyl bei 160°C. siede, und sich nicht ohne Zersetzung destilliren lasse, nach Debus Erfahrungen unrichtig ist, so wird man jene Beimengung von Schwefelkohlenstoff wohl am besten blos durch fractionirte Destillation entfernen können.

Das chemische Verhalten des Kohlensulfid-Aethyls ist wenig studirt.

Mit einer warmen alkoholischen Lösung von Schwefelkalium zerlegt es sich leicht in Kohlensulfid-Kalium und einfach Schwefeläthyl.

Aethylsulfokohlensäure.

Gleichwie das kohlensaure Aethyloxyd in Doppelverbindung mit kohlensaurem Kali das ätherkohlensaure Kali bildet, so ist auch das dem ersteren entsprechende Kohlensulfid-Aethyl fähig, mit anderen Kohlensulfid-Salzen Doppelverbindungen einzugehen, die sich als ätherkohlensaure-Salze betrachten lassen, in denen aller Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist:

$$\underbrace{C_4H_5O . CO_2}_{\text{kohlensaures Aethyloxyd}} \qquad \underbrace{C_4H_5S . CS_2}_{\text{Kohlensulfid-Aethyl}}$$

$$\underbrace{KO . CO_2 + C_4H_5O . CO_2}_{\text{ätherkohlensaures Kali}} \qquad \underbrace{KS.CS_2 + C_4H_5S.CS_2}_{\text{äthylsulfokohlensaures Schwefelkalium.}}$$

Die Aethylsulfokohlensäure, $HS.CS_2 + C_4H_5S.CS_2$, ist im freien Zustande eben so wenig bekannt, wie die Aethyloxydkohlensäure. Wenn man Aethylsulfid-Kalium mit Kohlensulfid übergiesst, so vereinigen sich beide unter Wärmeentbindung zu einem weissen, in Wasser und Alkohol löslichen Salze, dem äthylsulfokohlensauren Schwefelkalium, $KS.CS_2 + C_4H_5S.CS_2$ (Chancel). Dasselbe fällt die Silber-, Quecksilber- und Bleisalze gelb, die Kupfersalze carmoisinroth. Doch verändern sich diese Niederschläge sehr bald, unter Bildung von schwarzen Schwefelmetallen. Höchst bemerkenswerth ist die von Chancel beobachtete Zersetzung, welche das Kalisalz durch Erhitzen erleidet. Bei 100° C. nämlich zerfällt es in fünffach Schwefelkalium und ein Oel, welches in seinen Eigenschaften mit dem Schwefelallyl (Knoblauchöl) übereinstimmt:

$$\underbrace{KS . CS_2 + C_4H_5S . CS_2}_{\text{äthylsulfokohlensaures Schwefelkalium}} = 2\,KS_5 + 2\,\underbrace{(C_6H_5S)}_{\text{Schwefelallyl.}}$$

Ob dasselbe mit dem Knoblauchöl wirklich identisch ist, bedarf noch einer weiteren Prüfung.

Zwischen dem kohlensauren Aethyloxyd und dem Kohlensulfid-Aethyl einerseits, der Aetherkohlensäure und der Aethylsulfokohlensäure andererseits liegen noch mehrere intermediäre Aetherarten und Aethersäuren, welche sich von dem kohlensauren Aethyloxyd und der Aetherkohlensäure hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass sie Schwefel an der Stelle einzelner Sauerstoffatome enthalten. Es sind dies folgende Verbindungen:

Kohlensulfid-Aethyloxyd	$C_4H_5O.CS_2$,
Kohlensaures Schwefeläthyl . . .	$C_4H_5S.CO_2$,
Aethersulfokohlensäure	$HO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$.
Schwefeläthylkohlensäure	$HS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$.

Zu den obigen steht ferner in allernächster Beziehung das

Sulfocarbaminsaure Aethyloxyd: $C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases}$

welches, wie schon der Name ausdrückt, dem carbaminsauren Aethyloxyd analog ist, und sich von diesem dadurch unterscheidet, dass es CS_2 statt CO_2 enthält.

Ferner reihen sich an jene Aetherarten das

Aethyldioxysulfocarbonat	$C_4H_5O.C_2(S_4O)$,
Aethyldithiocarbonat	$C_4H_5O.C_2(S_3O_2)$,
Oxysulfocyansaures Aethyloxyd . .	$C_4H_5O.C_2N(OS)$.

Von obigen Verbindungen soll hier zuerst die Aethersulfokohlensäure beschrieben werden, da aus dieser alle übrigen hervorgehen.

Aethersulfokohlensäure.

Syn.: Xanthogensäure (Zeise), Hydroxanthinsäure, Xanthonsäure, Xanthinsäure, Aethyloxyd-Bisulfocarbonat, saures Aethyl-Oxysulfocarbonat (Berzelius). — Von Zeise 1822 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$. — Die Aethersulfokohlensäure ist ein farbloses, ölartiges Liquidum von eigenthümlichem, der schwefligen Säure ähnlichem starken Geruch und scharfem, etwas saurem, hernach bitterem adstringirenden Geschmack. Sie ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, röthet Lackmus und bleicht es hernach, ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Ausgabe von schwefliger Säure. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und erzeugt mit Kupferoxyd eine gelbe, unlösliche, sehr beständige Verbindung, der sie den Namen Xanthogensäure (von ξανθός, gelb) verdankt.

Aethersulfokohlensäure wird in Verbindung mit Kali erhalten, wenn man eine alkoholische Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt, worauf sich das Kalisalz sogleich krystallinisch abscheidet. Um daraus die freie Säure darzustellen, übergiesst man jenes Salz in einem hohen cylindrischen Gefässe, welches von aussen auf 0° abgekühlt ist, mit einem erkalteten Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure (oder Salzsäure) und 5 Thln. Wasser, und mengt beide mittelst Schütteln durch einander. Es bildet sich dann alsbald eine milchige Flüssigkeit, die man behutsam mit einem gleichen Volumen kalten Wassers mischt, ohne sie stark zu bewegen, worauf sich die Aethersulfokohlensäure in ölartigen Tropfen auf dem Boden des Gefässes ansammelt. Sobald sich die Flüssigkeit völ-

lig geklärt hat, wird sie noch mit viel Wasser verdünnt, darauf das abgeschiedene Oel mit einer Pipette herausgenommen und wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, welches, da es mit der Zeit zersetzend einwirkt, jedesmal möglichst rasch wieder abgegossen werden muss. Die ölartige Aethersulfokohlensäure wird zuletzt über Chlorcalcium getrocknet, und lässt sich dann in einem gut verschlossenen Gefässe an einem kühlen Orte unverändert aufbewahren.

Durch gelindes Erwärmen erleidet sie sowohl im trocknen wie im feuchten Zustande leicht eine Zersetzung in Schwefelkohlenstoff und Alkohol: $HO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2 = 2CS_2 + C_4H_5O.HO$; schon bei 24°C. fängt sie an trübe zu werden, und geräth dann von selbst ins Kochen, indem Schwefelkohlenstoff entweicht. An der Luft und auch unter Wasser überzieht sie sich mit einer weissen Kruste in Folge einer allmäligen Zersetzung, die besonders rasch erfolgt, wenn man sie mit säurehaltigem Wasser schüttelt; weshalb es nicht gelingt, die Säure aus einer Lösung ihres Kalisalzes mit verdünnten Säuren abzuscheiden, und weshalb man auch nur wenig davon erhält, wenn man die beim Uebergiessen des festen Salzes mit verdünnter Säure sich bildende milchige Flüssigkeit auf einmal mit einer grossen Menge Wasser versetzt.

Die äthersulfokohlensauren Salze können durch Sättigen der freien Säure mit den Metalloxyden, wie durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes hervorgebracht werden. Die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol löslich und besitzen einen kühlenden pikanten Geschmack mit einem Nachgeschmack von Hepar; die der Oxyde der schweren Metalle sind fast sämmtlich unlöslich. Alle werden durch trockne Destillation zersetzt, und liefern, ausser zurückbleibendem Schwefelmetall und Kohle, Gemenge verschiedener flüchtiger Producte, unter denen sich Aethylsulfhydrat, Schwefeläthyl, Schwefelkohlenstoff u. a. finden.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure und ihrer Salze sind verschiedene Ansichten aufgestellt. Zeise, dem wir die Entdeckung und ausführlichere Beschreibung derselben verdanken, hielt die Säure anfangs für eine Wasserstoffsäure, nachher für eine aus den Elementen von 2 At. Schwefelkohlenstoff und 1 At. Aethyloxyd zusammengesetzte, eigenthümliche Sauerstoffsäure (Xanthogensäure). Allgemeinere Geltung hat seitdem die Ansicht erhalten, dass die Aethersulfokohlensäure eine nach Art der Aetherschwefelsäure zusammengesetzte Verbindung sei, nämlich eine Doppelverbindung von Kohlensulfid-Aethyloxyd mit Kohlensulfidhydrat $= HO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$, worin das basische Wasseratom, aber nicht das Aethyloxyd durch andere Basen ersetzt worden kann. Gegen diese Vorstellung ist von Berzelius eingewandt, dass die Verbindung eines Sulfids mit einer Sauerstoffbase eine ungewöhnliche sei. Wie das Arsensulfid bei seiner Auflösung in Kalilauge sich mit dem Kaliumoxyd nicht unmittelbar zu Arsensulfid-Kali vereinige, sondern damit ein Gemenge von arsenigsaurem Kali und Arsensulfid-Kalium erzeuge, so müsse

consequenter Weise durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine weingeistige Lösung von Kalihydrat die Verbindung ($KO.CO_2$ + $C_4H_5O.CO_2$) + 2($KS.CS_2$ + $C_4H_5S.CS_2$) entstehen und demnach die Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure durch die rationel. Formel: ($HO.CO_2$ + $C_4H_5O.CO_2$) + 2($HS.CS_2$ + $C_4H_5S.CS_2$) ausgedrückt werden. Berzelius nennt sie daher saures Aethyloxysulfocarbonat, das Kalisalz: Kalium-Aethyloxysulfocarbonat u. s. w.

Wenngleich eine Verbindung von der Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure, wie sie die Formel: $HO.CS_2$ + $C_4H_5O.CS_2$ ausdrückt, nicht zu den gewöhnlichen gehört, so gewährt doch diese Auffassung nicht nur der Bildungsweise der Aethersulfokohlensäure, sondern auch ihrer Zersetzungen die einfachste Erklärung, wogegen manche Erscheinungen mit der Berzelius'schen Betrachtungsweise nur schwierig in Einklang zu bringen sind. Die Zerlegung der freien Säure beim Erwärmen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist damit sogar fast unvereinbar.

Aethersulfokohlensaures Kali, $KO.CS_2$ + $C_4H_5O.CS_2$. Man bereitet dieses Salz, welches sich beim Zusammenkommen von Kalihydrat, Alkohol und Schwefelkohlenstoff bildet, nach Sacc am besten auf die Weise, dass man eine Lösung von reinem Kalihydrat in absolutem Alkohol mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff versetzt. Im Augenblicke, wo beide Flüssigkeiten sich mischen, gesteht das Ganze zu einer aus hellgelben, seidigen, dicht verwebten Nadeln bestehender Salzmasse. Dieselbe wird auf ein Filter gebracht, rasch mit Aether ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier gepresst, und unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Wendet man statt des absoluten Alkohols wasserhaltigen an, so scheidet sich jenes Salz nicht gleich beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten, sondern erst bei Abkühlung der Mischung bis 0° oder nach dem Eindampfen derselben im Wasserbade aus. Bei dem Eindampfen ist aber Sorge zu tragen, dass die Temperatur 50° C. nicht übersteige, weil die Salzlösung bei stärkerer Hitze sich zersetzt, wobei sich Kohlensulfid-Kalium in orangegelben ölartigen Tropfen abscheidet.

Das äthersulfokohlensaure Kali krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, die an feuchter Luft leicht eine gelbliche Färbung annehmen; es besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch und starken schwefelartigen Geschmack, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich, in Aether und Steinöl unlöslich. Es bedarf von absolutem Alkohol 6 Theile zur Lösung und wird hieraus durch Aether wieder gefällt. Seine Lösungen färben die Haut gelb, reagiren neutral, werden aber an der Luft alkalisch und milchig.

Mit etwas weniger Wasser versetzt, als zu seiner Auflösung in der Kälte erforderlich ist, und erhitzt, fängt die Masse schon unter 40° C. an, sich vom Boden aus orangegelb zu färben, und erscheint bei 85° C. überall braungelb vom gebildeten Kohlensulfid-Kalium. Ausser diesem

entstehen dabei Alkohol, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure: ($KO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + 2 HO = KS . CS_2 + C_4H_5O . HO + HS + CO_2$. Bei 100°C. fängt unter lebhafter Gasentwickelung auch das Kohlensulfid-Kalium an sich zu zerlegen in Schwefelkohlenstoff, welcher entweicht, und in einfach Schwefelkalium, welches durch Einwirkung der Kohlensäure zum Theil in zweifach Schwefelkalium übergeht. — Eine Auflösung des trocknen Kalisalzes in absolutem Alkohol verträgt Kochen und Abdampfen bis zur Trockne, ohne Zersetzung.

Trocknes äthersulfokohlensaures Kali, über Kohlenfeuer der trocknen Destillation unterworfen, fängt erst bei 200°C. an sich zu zerlegen. Es färbt sich dabei von aussen nach innen orangegelb, zuletzt bei steigender Hitze schwarz, während unter Entwickelung von. Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd Aethylsulfhydrat und Wasser übergehen. Zweifach Schwefelkalium, mit Kohle gemengt, bleibt im Rückstande.

Durch Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung des äthersulfokohlensauren Kalis mit Kalihydrat erhält man als Destillat viel Aethylsulfhydrat, mit Alkohol gemengt.

Chlorgas zerlegt das trockne Salz unter Wärmeentbindung schon in der Kälte in Chlorkalium, ein brennbares schwefelhaltiges Gas und ein saures, mit grüner Flamme verbrennendes Oel. Eine wässerige Lösung jenes Salzes erfährt durch Chlorgas ebenfalls Zersetzung, indem neben Chlorkalium eine Aetherart (Aethyldioxysulfocarbonat) von der Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_2 (S_4O)$ gebildet wird, welche als gelbliches Oel niederfällt: ($KO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + Cl = KCl + C_4H_5O . C_2 (S_4O)$ (siehe unten S. 219). Jod bewirkt die nämliche Metamorphose.

Salzsäuregas entbindet aus dem trocknen Salze unter lebhafter Einwirkung Schwefelkohlenstoff und eine nicht näher untersuchte ätherartige Verbindung. Rauchende Salpetersäure wirkt so heftig darauf ein, dass oft eine Entzündung erfolgt, wobei sich eine reichliche Menge Schwefelsäure bildet.

Eine alkoholische Lösung des Kalisalzes mit Chloräthyl gemischt, zerlegt sich damit in Chlorkalium und Kohlensulfid-Aethyloxyd: ($KO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + C_4H_5Cl = KCl + 2 (C_4H_5O . CS_2)$.

Aethersulfokohlensaures Natron, $NaO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2$, wird wie das Kalisalz bereitet, nur geht seine Bildung etwas langsamer von Statten. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure schiesst es in farblosen oder schwach gelb gefärbten, durchscheinenden rhombischen Tafeln an, oder es bleibt eine krystallinische Masse, die beim Umkrystallisiren regelmässige, meist nadelförmige Krystalle bildet.

Aethersulfokohlensaures Ammoniumoxyd, $H_4NO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2$, durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak oder durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd dargestellt, schiesst beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in glänzenden, dem Harnstoff ähnlichen Krystallen an, doch ist es schwie

rig rein zu erhalten, da es sich beim Abdampfen, selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur im Vacuum, theilweise in Schwefelcyanammonium u. Schwefelammonium zersetzt. Aus dem trocknen Rückstande lassen sich jedoch die Zersetzungsproducte durch Aether ausziehen, worin jenes Salz unlöslich ist. Eine alkoholische Ammoniaklösung liefert mit Schwefelkohlenstoff kein äthersulfokohlensaures Ammoniumoxyd, sondern Kohlensulfid-Ammonium und Ammoniumsulfocyanür, welche nach einander herauskrystallisiren. Jenes Salz bildet sich auch neben sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd durch Zersetzung des weiter unten zu beschreibenden Aethyldioxysulfocarbonats mit Ammoniak.

Aethersulfokohlensaurer Baryt, $BaO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$ entsteht durch häufiges Schütteln einer Auflösung von Kohlensulfid in wasserfreiem Alkohol mit fein gepulvertem wasserfreien Baryt oder geschmolzenem Barythydrat. Bei Anwendung von wasserfreiem Baryt hinterlässt das Filtrat nach dem Abdampfen über Chlorcalcium im luftverdünnten Raume eine gummiartige klebrige Masse, die wahrscheinlich 1 At. Wasser enthält; sie verwandelt sich im luftleeren Raume über Schwefelsäure unter starkem Aufblähen in wasserfreies Salz, eine harte Substanz, welche beim Reiben ein weisses Pulver giebt. Wird jene klebrige Masse mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, so nimmt sie schnell eine krystallinische Beschaffenheit an und enthält dann 2 At. Wasser. In mehr Wasser löst sie sich auf und scheidet sich beim langsamen Verdunsten unter einer Glocke über Schwefelsäure in wasserhellen farblosen Krystallen wieder ab. — Das Salz ist im hohen Grade leicht zersetzbar, seine wässerige und alkoholische Lösung zerlegt sich beim gelinden Erwärmen in Schwefelbaryum, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und andere Producte. Auch das krystallisirte Salz erleidet, selbst in verschlossenen Gefässen, nach einiger Zeit zuweilen eine Veränderung, wobei unterschwefligsaurer Baryt entsteht.

Das Kalksalz, wie die vorige Verbindung dargestellt, bildet eine unkrystallinische, gummiartige Masse.

Aethersulfokohlensaures Bleioxyd, $PbO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$ scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Kalisalzes und von essigsaurem Bleioxyd nach einiger Zeit als weisser krystallinischer Niederschlag ab, welcher ohne Zersetzung an der Luft getrocknet werden kann. Eine von Debus beschriebene, sehr ergiebige Darstellungsmethode dieses Salzes besteht darin, dass man in gewöhnlichem Spiritus eine beliebige Menge Kalihydrat auflöst, dieser Flüssigkeit eine dem angewandten Kali äquivalente Quantität Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat zufügt und das Ganze unter öfterem Umschütteln 6 bis 8 Stunden sich selbst überlässt. Ein Theil des Bleioxyds wird dabei in Schwefelblei verwandelt, welches mit grossen farblosen Krystallen von äthersulfokohlensaurem Bleioxyd gemengt ist, ein anderer Theil ist von dem Kali aufgelöst. Man filtrirt die Flüssigkeit von dem schwarzen Schwefelblei ab und verdünnt dieselbe so lange mit Wasser, als dieses

noch eine milchige Trübung hervorbringt. Nach einigen Minuten klärt sich das Filtrat, unter Ausscheidung des äthersulfokohlensauren Bleioxyds in farblosen Krystallnadeln, welche in Masse das Ansehen von sogenannter Flockseide haben. Jene weingeistige Lösung enthält äthersulfokohlensaures Kali und Bleioxyd-Kali, woraus sich durch Zusatz von Wasser unlösliches äthersulfokohlensaures Bleioxyd und Kalihydrat erzeugen.

Das äthersulfokohlensaure Bleioxyd ist im Wasser, Aether und kalten Alkohol unlöslich, in Alkohol von 45° C. ziemlich leicht löslich. Siedendes Wasser und Alkohol zerlegen es in Schwefelblei, Schwefeläthyl und eine Säure (vielleicht unterschweflige Säure). Das feste Salz ist übrigens von grosser Beständigkeit. Verdünnte Schwefelsäure ist fast ohne alle Einwirkung auf dasselbe und auch Essigsäure von 100°C. verändert es nicht. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure scheiden daraus Aethersulfokohlensäure in Oeltropfen ab. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es nach mehreren Stunden in einen fettartigen Körper, bei noch längerer Einwirkung oder bei Anwendung von concentrirter Säure in ein gelbes Oel und schwefelsaures Bleioxyd (Debus). — Schwefelwasserstoff schwärzt dasselbe nicht. Eine Lösung von Schwefelkalium scheidet daraus beim Erwärmen Schwefelblei aus unter Bildung von äthersulfokohlensaurem Kali. Concentrirte Kalilauge löst anfangs das Bleisalz auf, beim Erhitzen fällt Schwefelblei nieder. — Für sich erhitzt schmilzt es, bläht sich auf, wobei Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und Aethylsulfhydrat entweichen, geräth später ins Erglühen und hinterlässt kohlehaltiges Schwefelblei.

Aethersulfokohlensaures Kupferoxydul, $Cu_2O.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$. Beim Vermischen einer Kupferoxydsalzlösung mit äthersulfokohlensaurem Kali entsteht zuerst ein braunschwarzer Niederschlag, vielleicht äthersulfokohlensaures Kupferoxyd, welches sich schnell in einen flockigen, bei grösserer Concentration käsigen Körper von schön gelber Farbe verwandelt. Diese gelbe, sehr beständige Verbindung ist nach Zeise äthersulfokohlensaures Kupferoxydul; nach Debus soll sie ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $3(CuO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) + Cu_2S$ sein. Die Umwandlung des braunen Niederschlags in den gelben ist von einer partiellen Oxydation der Aethersulfokohlensäure begleitet, in Folge derer die Verbindung $C_4H_5O.C_2(S_4O)$ entsteht, dieselbe, welche Chlor und Jod aus dem äthersulfokohlensauren Kali erzeugen: $2(CuO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) = (Cu_2O.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) + C_4H_5O.C_2(S_4O)$. Da dieser letzte Körper sich leicht in Kohlensulfid-Aethyloxyd (Zeise's Xanthelen), Kohlenoxyd und Schwefel zerlegt, so ist jenes Kupferoxydulsalz immer mit Schwefel und Kohlensulfid-Aethyloxyd verunreinigt, wenn man aus wässerigen Lösungen fällt. Um es von diesen Beimengungen frei zu erhalten, soll man nach Zeise eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid oder essigsaurem Kupferoxyd mit weingeistigem äthersulfokohlensauren Kali im Ueberschuss in der Kälte fällen, den Niederschlag zuerst und zwar so lange, als das Durchlaufende

von Wasser getrübt wird, mit Alkohol, und hernach mit Wasser auszuwaschen. Aus der abfiltrirten Lösung setzt sich nach längerer Zeit die Verbindung $C_4H_5O . C_2(S_4O)$ in Krystallen ab.

Das äthersulfokohlensaure Kupferoxydul widersteht in der Kälte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure. Salpetersäure löst es zum Theil unter Gasentwickelung mit grünlich gelber Farbe auf und hinterlässt eine undurchsichtige fettartige Masse. Schwefelwasserstoff wirkt wenig darauf ein, Schwefelkalium schwärzt es augenblicklich. Auch durch Kochen mit Kalilauge geht die helle Farbe allmälig in Schwarzbraun über. Bei der trocknen Destillation entweicht ein eigenthümlich riechendes Gas und eine ölartige Flüssigkeit geht über.

Aethersulfokohlensaures Zinkoxyd scheidet sich beim Vermischen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd als schweres, weisses, krystallinisches Pulver ab, welches im Wasser unlöslich ist, sich aber in verdünntem Alkohol in nicht unbeträchtlicher Menge löst. — Mit Quecksilberchlorid erzeugt das äthersulfokohlensaure Kali einen weissen krystallinischen, sich nach Monaten gelblich färbenden Niederschlag; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd bei starker Concentration schwarze, bei grösserer Verdünnung gelbe, am Licht sich stark schwärzende Fällungen. Das Wismuth- und Zinnoxydulsalz sind ebenfalls gelb.

Kohlensulfid-Aethyloxyd.

Syn.: Xanthogensaures Aethyloxyd, Xanthelen (Zeise); Schwefelkohlenstoffäther; Aethersulfokohlensaures Aethyloxyd; Aethyloxysulfocarbonat (Berzelius). Von Zeise 1845 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . CS_2$. Diese Aetherart ist ein farbloses, klares Oel von unangenehmem, an Knoblauch erinnerndem Geruch und süsslichem Geschmack; sie ist in Wasser unlöslich und sinkt darin unter, mit Alkohol und Aether leicht mischbar; siedet bei 200° C. (Debus) und wird bei — 20° C. noch nicht fest. Ihr specif. Gewicht beträgt 1,07 bei 18°C.

Man erhält das Kohlensulfid-Aethyloxyd (nach Debus) leicht und in reichlicher Menge durch Zersetzung des äthersulfokohlensauren Kalis mit Chloräthyl: $(KO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + C_4H_5Cl = KCl + 2(C_4H_5O . CS_2)$. Eine alkoholische Lösung jenes Salzes wird mit einer entsprechenden Menge liquiden Aethylchlorürs versetzt, und die Mischung in einem verschlossenen Gefässe acht Tage lang bei einer Temperatur von 12° — 18°C. sich überlassen, wobei sich Chlorkalium ausscheidet. Auf Zusatz von dem zweifachen Volumen Wasser löst sich dann das Chlorkalium wieder auf und Kohlensulfid-Aethyloxyd scheidet sich ölartig ab. Letzteres wird durch Waschen mit Wasser gereinigt, über Chlor-

calcium getrocknet und rectificirt. Was bei 200°C. übergeht, ist reines Aethylsulfid-Aethyloxyd.

Diese Verbindung bildet sich ebenfalls neben kohlensaurem Schwefeläthyl bei der Destillation der später zu beschreibenden Verbindung $C_4H_5O.C_2(S_4O)$, und kann von jenem, welches schon bei 162°C. siedet, durch fractionirte Destillation getrennt werden (Debus). Da die durch Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali entstehende Verbindung: $C_4H_5O.C_2(S_4O)$ schon durch Kochen dieser Lösung in Kohlensulfid-Aethyloxyd, Schwefel und Kohlenoxyd zerfällt: $C_4H_5O.C_2(S_4O) = C_4H_5O.CS_2 + S_2 + CO$, so lässt sie sich auch dadurch gewinnen, dass man jene Lösung destillirt, bis etwa $^3/_4$ des ursprünglichen Volumens übergegangen ist. Nach dem Erkalten besteht dann der Rückstand aus Schwefel und einer klaren Flüssigkeit, welche das meiste Kohlensulfid-Aethyloxyd enthält. Dieselbe wird abgegossen, der Rückstand auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen und die gemengten Flüssigkeiten aufs Neue destillirt. Wenn die Siedetemperatur 160°C. erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt und dann bis zur Trockene destillirt. Das zuletzt Uebergegangene besteht hauptsächlich aus Kohlensulfid-Aethyloxyd, welches, wie zuvor angegeben, weiter zu reinigen ist.

Das äthersulfokohlensaure Kali, aus dem man das Kohlensulfid-Kalium durch Chloräthyl darstellt, wird aus jenem regenerirt, wenn man seine alkoholische Lösung mit einer gleichen Lösung von Kaliumsulfhydrat mischt; die Flüssigkeit gesteht nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei von äthersulfokohlensaurem Kali unter gleichzeitiger Bildung von Aethylsulfhydrat:

$$2(C_4H_5O.CS_2) + KS.HS = (KO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) + HS.C_4H_5S.$$

Eine analoge Veränderung bewirkt concentrirte alkoholische Kalilauge, nämlich die Bildung von schwefeläthylkohlensaurem Schwefelkalium, $KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$, nebst Aethylsulfhydrat:

$$2(C_4H_5C.CS_2) + KO.HO = (KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + HS.C_4H_5S.$$

Ammoniakgas, in die alkoholische Lösung von Kohlensulfid-Aethyloxyd geleitet, zersetzt sich damit nach einiger Zeit in sulfocarbaminsaures Aethyloxyd, Schwefelammonium und Schwefeläthyl:

$$2(C_4H_5O.CS_2) + 2H_3N = C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases} + H_4NS + C_4H_5S.$$

Wässeriges Ammoniak ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Concentrirte Salpetersäure bewirkt eine lebhafte Oxydation; Salzsäure verändert es nicht. — Quecksilberchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung desselben einen weissen Niederschlag. Mit Quecksilberoxyd und den Bleioxyden zerlegt es sich nicht.

Das Kohlensulfid-Aethyloxyd lässt sich auch als eine Verbindung von Schwefeläthyl mit $C\begin{cases}O\\S\end{cases}$ betrachten, nämlich als: $C_4H_5S.C\begin{cases}O\\S\end{cases}$.

Kohlensaures Schwefeläthyl.

Von Debus 1850 entdeckt. Zusammensetzung: $C_4H_5S.CO_2$ $\left(\text{oder } C_4H_5O.C\begin{Bmatrix}O\\S\end{Bmatrix}\right)$.

Es ist eine farblose, angenehm ätherartig riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mischt und darin untersinkt, aber von Alkohol und Aether leicht gelöst wird. Sie siedet bei 162°C. und hat ein specif. Gewicht von 1,032 bei 1°C.

Das kohlensaure Schwefeläthyl bildet sich, ähnlich wie das Kohlensulfid-Aethyloxyd, jedoch in geringer Menge, (indem es sich sogleich weiter zerlegt in kohlensaures Kali, Schwefelwasserstoff und Alkohol), durch Einwirkung von Aethylchlorür auf das weiter unten beschriebene schwefeläthylkohlensaure Schwefelkalium:

$$(KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + C_4H_5Cl = KCl = 2(C_4H_5S.CO_2).$$

In grösserer Menge erhält man es neben dem Kohlensulfid-Aethyloxyd unter den flüssigen Destillationsproducten des Körpers $C_4H_5O.C_2(S_4O)$ (vergl. S. 220), wenn man bei der Rectification derselben die zwischen 175° und 190°C. übergehende Flüssigkeit gesondert auffängt und diese für sich aufs Neue der fractionirten Destillation unterwirft, wobei der grösste Theil bei 161° bis 162°C. übergeht.

Gegen Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung verhält sich das kohlensaure Schwefeläthyl in gleicher Weise, wie das Kohlensulfid-Aethyloxyd. Wenn man beide einige Stunden bei 10° bis 15°C. digerirt und dann auf 0° abkühlt, so scheiden sich Krystalle von schwefeläthylkohlensaurem Schwefelkalium ab. Ausserdem bildet sich Aethylsulfhydrat:

$$2(C_4H_5S.CO_2) + KS.HS = (KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + HS.C_4H_5S.$$

Alkoholische Kalilauge, mit kohlensaurem Schwefeläthyl an einem kühlen Orte in Berührung, erzeugt daraus ebenfalls schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium, wodurch die Flüssigkeit, wenn sie hinreichend concentrirt war, zu einer Krystallmasse erstarrt, nebst kohlensaurem Kali, welches sich auf dem Boden als klare ölartige Schicht ansammelt. Daneben bilden sich noch Alkohol und Aethylsulfhydrat. Wahrscheinlich entsteht aus kohlensaurem Schwefeläthyl und Kalihydrat zuerst Kaliumsulfhydrat und kohlensaures Aethyloxyd-Kali, von denen ersteres, wie vorhin bemerkt, mit einem neuen Antheil kohlensaurem Schwefeläthyl sich in schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium und Aethylsulfhydrat umsetzt. Das kohlensaure Aethyloxyd-Kali, welches im wässerigen Alkohol nicht bestehen kann, zersetzt sich sogleich in kohlensaures Kali und Alkohol. Diese Metamorphosen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$2(C_4H_5S.CO_2) + 2(KO.HO) = (KS.HS) + (KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + C_4H_5O.HO;$$

$$2(C_4H_5S.CO_2) + KS.HS = (KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + HS.C_4H_5S;$$

$$(KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) = KO.HO = 2(KO.CO_2) + C_4H_5O.HO.$$

Ammoniakgas, in eine alkoholische Lösung von kohlensaurem Schwefeläthyl geleitet, bewirkt eine tief eingreifende Zersetzung von nicht naher ermittelter Natur. Die Flüssigkeit riecht schwach nach Schwefelammonium und giebt, bis zur Krystallisation eingedampft, ein in langen gelben Nadeln krystallisirendes Salz nebst einer farblosen, gallertartigen Substanz (Debus).

Salzsäure und verdünnte Salpetersäure verändern das kohlensaure Schwefeläthyl nicht; aber von heisser concentrirter Salpetersäure wird es unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen oxydirt. Schwefelsaure mischt sich damit und giebt beim Erwärmen schweflige Säure aus. Geglühtes Quecksilberoxyd lässt es auch beim Kochen unverändert.

Wie schon S. 205 angedeutet, lassen sich die oben beschriebenen Aetherarten, das Kohlensulfid-Aethyloxyd und das kohlensaure Schwefeläthyl, als kohlensaures Aethyloxyd betrachten, worin 1 oder 2 At. Sauerstoff durch eben so viel Schwefelatome ersetzt sind, oder in ähnlicher Weise auch auf Kohlensulfid-Aethyl zurückführen. Dass zwischen diesen vier Verbindungen eine derartige nähere Beziehung stattfindet, scheint die schon von Debus hervorgehobene Regelmässigkeit ihrer Siedepunktsdifferenzen anzudeuten, da nämlich mit jedem Atom Schwefel, welches für 1 At. Sauerstoff in eine jener Aetherarten mehr eintritt, die Siedetemperatur um circa 37° C. steigt, wie folgende Zusammenstellung ausweist:

	Siedetemperatur.	Differenz.
Kohlensaures Aethyloxyd . . .	126° C.	36° C.
Kohlensaures Schwefeläthyl . .	162° C.	
Kohlensulfid-Aethyloxyd . . .	200° C.	38° C.
Kohlensulfid-Aethyl	237° C.	37° C.

Schwefeläthyl-Kohlensäure.

Zusammensetzung: $HS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$. Von Debus 1850 entdeckt. Diese Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt und wird, wie oben erwähnt, durch Zersetzung des Kohlensulfid-Aethyloxyds, sowie des kohlensauren Schwefeläthyls mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten.

Das schwefeläthylkohlensaure Schwefelkalium, $KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$, bereitet man nach Debus, indem man eine abgewogene

Quantität Kohlensulfid-Aethyloxyd in möglichst wenig 90procentigem Alkohol löst und diese Lösung mit einer concentrirten alkoholischen Kaliflüssigkeit mischt, welche das doppelte Gewicht vom angewandten Aether an Kalihydrat enthält. Man überlässt die Mischung in einem verschlossenen Gefässe mehrere Stunden bei 10° C. sich selbst, und setzt sie hernach noch einige Zeit einer Temperatur von 0° aus. Die dabei sich abscheidende Krystallmasse, welche das obige Salz enthält, löst man wiederholt in möglichst wenig Alkohol von 20° C. und lässt sie jedesmal durch Abkühlen auf 0° wieder auskrystallisiren. Die Mutterlauge enthält Aethylsulfhydrat:

$$2\,(C_4H_5O.CS_2) + KO.HO = (KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + HS.C_4H_5S.$$

Das schwefeläthylkohlensaure Schwefelkalium krystallisirt beim raschen Erkalten seiner concentrirten alkoholischen Lösung in langen dünnen Nadeln, bei langsamer Krystallisation schiesst es in farblosen glänzenden Prismen an, die mit dem äthersulfokohlensauren Kali isomorph zu sein scheinen. Die folgende Zusammenstellung der Formeln des ätherkohlensauren Kalis, äthersulfokohlensauren Kalis und des schwefeläthylkohlensauren Schwefelkaliums möge die nahe Beziehung beider veranschaulichen:

$KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2$ . . . ätherkohlensaures Kali,
$KO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$ . . . äthersulfokohlensaures Kali,
$KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$ . . . schwefeläthyl-kohlensaures Schwefelkalium.

Die beiden letzten Salze könnte man als ätherkohlensaures Kali betrachten, in welchem an der Stelle von vier, resp. zwei Atomen Sauerstoff eben so viele Schwefelatome enthalten sind. Die Analogie des schwefeläthylkohlensauren Schwefelkaliums mit dem ätherkohlensauren Kali zeigt sich auch in der gleichen Bildungsweise beider. Denn wie man letzteres durch Einleiten von trocknem Kohlensäuregas in eine alkoholische Lösung von Aethyloxyd-Kali erhält, so bildet sich ersteres nach Chancel eben so leicht und auf die gleiche Weise aus dem Aethylsulfid-Kalium (s. S. 202):

$$(KO.C_4H_5O) + 2\,CO_2 = KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2,$$
$$(KS.C_4H_5S) + 2\,CO_2 = KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2.$$

Das schwefeläthylkohlensaure Schwefelkalium ist in Wasser sehr leicht löslich, ohne jedoch an der Luft feucht zu werden. Seine wässerige Lösung zersetzt sich nach mehreren Tagen, beim Kochen augenblicklich in kohlensaures Kali, Schwefelwasserstoff und Alkohol. Eine ähnliche Veränderung bewirken sofort verdünnte Säuren und es ist deshalb noch nicht gelungen, die Säure aus ihren Salzen abzuscheiden. — Seine Löslichkeit in Alkohol ist wesentlich von der Temperatur desselben abhängig. Alkohol von 15° bis 20° C. nimmt eine grosse Menge davon auf, und lässt den grössten Theil desselben wieder fallen, wenn man die Lösung bis 0° abkühlt. Beim Kochen zerlegt sich die

alkoholische Lösung wie die wässerige leicht in Alkohol, kohlensaures Kali und Schwefelwasserstoff.

Im trocknen Zustande lässt sich das Salz unverändert aufbewahren. Dasselbe schmilzt beim Erwärmen unter Schwärzung und Entwickelung eines nach Kohlensulfid-Aethyloxyd riechenden Dampfes, welcher sich zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt. Jod bewirkt eine ähnliche Zersetzung jenes Salzes, wie beim äthersulfokohlensaurem Kali, nämlich die Umwandlung in Jodkalium und die Verbindung: $C_4H_5O.C_2(S_2O_3)$.

Schwefeläthylkohlensaures Schwefelblei, $PbS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$, scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisses krystallinisches Pulver aus, welches sich in einem Ueberschuss sowohl des Kalisalzes, wie des essigsauren Bleioxyds löst, weshalb von jedem derselben ein Uebermaass zu vermeiden ist. In Alkohol und Aether ist es schwer, in Wasser nicht löslich. Nach dem Verdunsten einer alkoholischen, bei 50°C. gesättigten Lösung des Bleisalzes bleibt dasselbe in glänzend weissen, concentrisch vereinigten Nadeln zurück. Beim Kochen mit Wasser zerlegt es sich in Schwefelblei und einen eigenthümlich widrig riechenden Körper. Das trockne Salz erleidet beim Erhitzen auf 100° C. eine ähnliche Zersetzung. Verdünnte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen es leicht unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Kalilauge löst es in der Kälte zu einer klaren Flüssigkeit auf, die nach längerem Stehen, beim Erwärmen sogleich Schwefelblei absondert. Wässeriges Ammoniak ist ohne Wirkung darauf. Schwefelkalium zersetzt es leicht in Schwefelblei und schwefeläthylkohlensaures Schwefelblei. Jod verändert es in gleicher Weise wie das Kalisalz.

Schwefeläthylkohlensaures Schwefelsilber, $AgS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$, fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in weissen Flocken nieder, die sich bald zu einer compacten, pflasterähnlichen Masse vereinigen. Es ist sehr leicht zersetzbar. Gelindes Erwärmen, Licht, Säuren und Schwefelkalium bewirken eine Schwärzung und Bildung von Schwefelsilber.

Schwefeläthylkohlensaures Schwefelkupfer bildet sich nach Debus in Verbindung mit Halbschwefelkupfer als: $3(CuS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + Cu_2S$, wenn man zu einer concentrirten Lösung des Kalisalzes so lange schwefelsaures Kupferoxyd hinzufügt, als noch eine weisse Fällung entsteht. Dieser Niederschlag, welcher wahrscheinlich schwefeläthylkohlensaures Schwefelkupfer ist, verändert sich sehr rasch; er färbt sich schon nach einigen Minuten gelb und verwandelt sich in eine schmierige, fest am Glas haftende Masse, welche aus einem Gemenge zweier Körper besteht, nämlich des obigen Doppelsalzes und einer ölartigen Verbindung von der empirischen Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_8S_3$, nämlich: $5(CuS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) = [3(CuS.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + Cu_2S] + C_{12}H_{10}O_8S_3$. Um beide von einander zu trennen, wäscht man jene schmierige Masse auf einem Filter mit Wasser aus, löst sie darauf

in kaltem Alkohol, filtrirt und dampft die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure ab. Der trockne Rückstand hinterlässt, mit Aether wiederholt digerirt und zuletzt mit Wasser ausgewaschen, das obige Kupfersalz, während die andere Verbindung sich im Aether aufgelöst befindet.

Das im luftleeren Raume getrocknete Kupfersalz ist in Aether schwer, in Wasser unlöslich. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht und scheidet sich beim Verdunsten desselben als amorphes gelbes Pulver wieder aus. Beim Erhitzen verwandelt es sich noch unter 100° C. in eine theerartige Masse, woraus sich nach stärkerem Erhitzen ein ätherartiges Liquidum entwickelt. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung; concentrirtere löst es auf und lässt dann auf Zusatz von Wasser unter schwacher Gasentwickelung ein braunes flockiges Pulver fallen. Auch Salzsäure und Essigsäure verändern es leicht. Ammoniak entzieht ihm Kupfer unter Abscheidung einer ölartigen Substanz. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben damit Schwefelkupfer und andere Producte unbekannter Natur.

Die bei der Darstellung des vorigen Salzes gleichzeitig sich bildende ölartige Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_8S_3$, welche durch Auflösen in Aether von jenem getrennt ist, und nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt, enthält noch kleine an der grünlichen Farbe erkennbare Mengen des Kupfersalzes beigemengt, von welchem sie durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure leicht getrennt werden kann. Darauf mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet, bildet sie ein farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum. Dasselbe ist im Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether aber mischbar. Beim Erwärmen zerlegt es sich leicht in Schwefel und verschiedene flüchtige Producte. Mit warmer alkoholischer Kalilösung zerfällt es in Schwefel, kohlensaures Kali und ein anderes Salz, wahrscheinlich schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium.

Welches die näheren Bestandtheile dieser Verbindung sind, ist schwierig anzugeben. Die von Debus vorgeschlagene Formel $C_4H_5S_2 . 2 CO_2 + C_4H_5S . 2 CO_2$ drückt eine ungewöhnliche und sehr unwahrscheinliche Zusammensetzungsweise aus.

Die Schwefeläthyl-Kohlensäure bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden, sowie mit Cadmiumoxyd, Zinkoxyd, Chromoxyd und Nickeloxydul lösliche Salze. Mit Quecksilberchlorid erzeugt das Kalisalz eine weisse Fällung, während gleichzeitig ein ölartiger gelber Körper abgeschieden wird.

Den beiden schon mehrfach erwähnten Verbindungen: $C_4H_5O . C_2(S_4O)$ und $C_4H_5O . C_2(S_2O_3)$, welche aus dem äthersulfokohlensauren Kali und schwefeläthylkohlensaurem Schwefelkalium durch Einwirkung von Jod entstehen, ist es schwer, geeignete und zwar solche Namen zu geben, die zugleich eine bestimmte Ansicht über ihre rationelle Zusammensetzung aussprechen. Weil ihre chemische Constitution noch völlig

unbekannt ist, würden rein empirische Namen vorläufig die geeignetsten sein. Da jedoch solche fehlen, scheint es am passendsten, die von Debus für die Verbindung $C_4H_5O . C_2 (S_4O)$ gebrauchte Bezeichnung: Aethyldioxysulfocarbonat, vorerst beizubehalten, wenn schon dieselbe eine Ansicht über die Zusammensetzung der betreffenden Substanz ausdrückt, welche grosse Wahrscheinlichkeit nicht besitzt und die auch von Debus selbst nicht festgehalten zu sein scheint, nämlich die Ansicht, dass jener Körper ein Aethyldioxyd, $C_4H_5O_2$, mit zwei Atomen Kohlensulfid verbunden enthalte: $C_4H_5O_2 . C_2S_4$.

Was die analoge, schwefelärmere und sauerstoffreichere Aetherart: $C_4H_5O . C_2 (S_2O_3)$ anlangt, welche noch gar keinen Namen besitzt, so werde ich sie, in Uebereinstimmung mit jener Benennung, unter dem Namen: Aethyldithiocarbonat beschrieben.

Aethyldioxysulfocarbonat.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_2(S_4O)$ oder $C_4H_5O_2 . C_2S_4$. Von Desains 1847 entdeckt; von Debus genauer untersucht.

Diese bei gewöhnlicher Temperatur feste, krystallisirende, leicht schmelzbare Aetherart erhält man leicht, wenn man in einer kalten weingeistigen Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali Jod so lange auflöst, bis die Flüssigkeit sich anfängt zu färben, diese alsdann mit Wasser verdünnt, und darauf bei einer Temperatur von ohngefähr 12° C. mehrere Stunden sich überlässt. Jene Verbindung krystallisirt alsdann aus, während Jodkalium gelöst bleibt. Zuweilen scheidet sie sich hierbei zuerst als ein Oel ab, welches hernach krystallinisch erstarrt. Die Zersetzung des äthersulfokohlensauren Kalis erfolgt nach der Gleichung:

$$(KO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + J = KJ + [C_4H_5O . C_2(S_4O)].$$

Auf ähnliche Weise lässt sich diese Verbindung aus dem äthersulfokohlensauren Bleioxyd gewinnen, welches, obgleich unlöslich in Alkohol, doch vom Jod unter Bildung von Jodblei und Aethyldioxysulfocarbonat zersetzt wird, wenn man es, in Weingeist zertheilt, der Einwirkung des Jods darbietet.

Um das Aethyldioxysulfocarbonat in grösserer Menge zu bereiten, bedient man sich mit Vortheil des folgenden von Debus angegebenen Verfahrens: Man vermischt eine alkoholische Kalilösung nach und nach mit so viel Schwefelkohlenstoff, bis sie beinahe neutral geworden ist, verdünnt hierauf diese Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali mit dem zweifachen Volumen Wasser, und leitet einen Strom von Chlorgas hindurch, bis das äthersulfokohlensaure Kali dadurch völlig in Chlorkalium und Aethyldioxysulfocarbonat umgewandelt ist. Dieser Zeitpunkt lässt sich leicht durch Zusatz von etwas Jodkalium erkennen. So lange nämlich noch unzersetztes äthersulfokohlensaures Kali vorhanden ist, wird das Jodkalium vom Chlor nicht afficirt; erst wenn jenes zersetzt ist, beginnt das Chlor auf das Jodkalium einzuwirken, und die Flüssigkeit sich

vom ausgeschiedenen Jod zu bräunen. Während jener Operation fällt das gebildete Aethyldioxysulfoearbonat nieder; durch Waschen mit Wasser lässt es sich vom beigemengten Chlorkalium befreien, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether leicht völlig reinigen.

Es schiesst beim langsamen Verdunsten dieser Lösungsmittel in farblosen, langen, glänzenden Prismen an, von denen zwei Seiten so stark ausgebildet sind, dass die Krystalle längliche Tafeln zu sein scheinen. Es ist im Wasser unlöslich; besitzt einen beissenden, an Senf erinnernden Geschmack und einen nicht unangenehmen, camphorartigen Geruch. Es schmilzt bei 28° C. zu einem gelblichen Oel, welches bei abnehmender Temperatur nicht sogleich, sondern erst nach mehreren Stunden wieder erstarrt. Nachdem es bis 100° oder 120° C. erhitzt worden ist, krystallisirt es beim Erkalten nicht wieder, ohne sich übrigens in seinen sonstigen Eigenschaften verändert zu haben. Wenn bei seiner Darstellung durch zu rasches Einbringen des Jods oder Chlors die Flüssigkeit sich erwärmt, so scheidet es sich hernach auf Zusatz von Wasser ebenfalls nur als Oel ab.

In dieser ölartigen Modification erhält man es auch beim Vermischen einer Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali mit Kupferchlorid, wobei das Kupferoxydsalz sich weiter zersetzt in Kupferoxydulsalz und Aethyldioxysulfocarbonat (s. S. 211).

Seine alkoholische Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd, und salpetersaures Silberoxyd wie überhaupt durch die meisten Metalloxydsalze nicht gefällt. Aus der mit Silbersolution gemischten Flüssigkeit scheidet sich beim Kochen Schwefelsilber aus. Quecksilberchlorid bringt einen weissen, schon bei 40° C. schwarz werdenden, Platinchlorid nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag hervor. Quecksilberoxyd, die Bleioxyde, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure scheinen keine Einwirkung zu äussern. Schwefelsäure löst die Substanz unter Entbindung von schwefeliger Säure, Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd, von Schwefelsäure und einer anderen nicht näher untersuchten Säure auf.

Das Aethyldioxysulfocarbonat lässt sich unverändert nicht destilliren. Beim Erwärmen auf 130° C. beginnt es sich zu zersetzen, und wenn man es noch weiter, bis gegen 170° C. erhitzt, wird die Zersetzung so heftig, dass die Destillation sich von selbst beendigt. Es zerfällt dabei in Kohlenoxydgas, Schwefelkohlenstoff, Kohlensulfid-Aethyloxyd, kohlensaures Schwefeläthyl und Schwefel, welcher letztere in der Retorte zurückbleibt. Wie es scheint, finden dabei zwei verschiedene Zersetzungsprocesse neben einander Statt, indem das Aethyldioxysulfocarbonat sich eines Theils spaltet in Kohlensulfid-Aethyloxyd, Kohlenoxyd und Schwefel, anderen Theils in kohlensaures Schwefeläthyl, Schwefelkohlenstoff und Schwefel:

$$C_4H_5O \cdot C_2(S_4O) = C_4H_5O \cdot CS_2 + CO + S_2,$$
$$C_4H_5O \cdot C_2(S_4O) = C_4H_5S \cdot CO_2 + CS_2 + S.$$

Eine gleiche Veränderung erfährt jene Verbindung schon bei viel niederer Temperatur im Augenblicke seiner Entstehung, wenn man eine heisse

Auflösung von äthersulfokohlensaurem Kali mit Jod versetzt. Doch ist hierbei nur das Kohlensulfid-Aethyloxyd, aber nicht das kohlensaure Schwefeläthyl als Zersetzungsproduct beobachtet.

Durch Kali wird das Aethyldioxysulfocarbonat zersetzt. Beim Vermischen concentrirter alkoholischer Lösungen beider Körper erfolgt augenblicklich eine heftige Reaction, wobei sich unter Abscheidung von Schwefel äthersulfokohlensaures Kali, kohlensaures Kali und Alkohol, bei Ueberschuss von Kali auch Schwefelkalium bilden. Das kohlensaure Kali und der Alkohol lassen sich als secundäre Zersetzungsproducte von ätherkohlensaurem Kali betrachten:

$$4\,[C_4H_5O\,.\,C_2(S_4\,O)] + 4\,KO = 3\,(KO\,.\,CS_2 + C_4H_5O\,.\,CS_2) + (KO\,.\,CO_2 + C_4H_5O\,.\,CO_2) + 4\,S.$$

Mit Kaliumsulfhydrat verwandelt sich das Aethyldioxysulfocarbonat, wenn man die gesättigten alkoholischen Lösungen mit einander mischt, unter stürmischer Entwickelung von Schwefelwasserstoff in äthersulfokohlensaures Kali, während Schwefel sich ausscheidet:

$$[C_4H_5O\,.\,C_2(S_4\,O)] + (KS\,.\,HS) = (KO\,.\,CS_2 + C_4H_5O\,.\,CS_2) + HS + S.$$

Ammoniakgas, in eine alkoholische Lösung des Aethyldioxysulfocarbonats geleitet, bewirkt nach wenigen Minuten, unter Erwärmung der Flüssigkeit eine Abscheidung von Schwefel und gleichzeitige Bildung von äthersulfokohlensaurem Ammoniumoxyd und sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben:

$$2\,[C_4H_5O\,.\,C_2(S_4\,O)] + 2\,H_3N = (H_4NO\,.\,CS_2 + C_4H_5O\,.\,CS_2) + C_4H_5O\,.\left\{\begin{matrix} CO,H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right. + 2\,S.$$

Aethyldithiocarbonat.

Zusammensetzung: $C_4H_5O\,.\,C_2(S_2O_2)$ (oder $C_4H_5S_2\,.\,2\,CO_2$). — Von Debus 1850 entdeckt.

Diese der vorigen Verbindung sehr ähnliche Aetherart entsteht auf dieselbe Weise aus dem schwefeläthylkohlensauren Schwefelkalium, wie jene aus dem correspondirenden äthersulfokohlensauren Kali, nämlich durch Einwirkung von Jod:

$$(KS\,.\,CO_2 + C_4H_5S\,.\,CO_2) + J = KJ + (C_4H_5O\,.\,C_2S_2O_2).$$

Wenn man in eine alkoholische Lösung von schwefeläthylkohlensaurem Schwefelkalium nach und nach so lange Jod einträgt, bis sie sich anfängt zu bräunen, und darauf mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt, so scheidet sich das Aethyldithiocarbonat als farbloses Oel ab, welches man zur weiteren Reinigung wiederholt mit Wasser wäscht und im Vacuum trocknet.

Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich, mit starkem Alkohol und Aether leicht

mischbar. .Von wässerigem Alkohol wird verhältnissmässig nur wenig aufgenommen. Auf Papier macht es einen Fettfleck.

Es lässt sich eben so wenig wie das Aethyldioxysulfocarbonat ohne Zersetzung destilliren. Beim Erhitzen entweichen anfangs Gasblasen und eine angenehm riechende Aetherart; hernach wird es dickflüssig und färbt sich dunkelgelb, während ein stechend riechender Dampf auftritt. Beim Erkalten erstarrt dann der ganze Rückstand zu einer amorphen schwefelgelben Masse. Vermuthlich befinden sich unter jenen Zersetzungsproducten kohlensaures Aethyloxyd und kohlensaures Schwefeläthyl.

Quecksilberchlorid, Platinchlorid und essigsaures Bleioxyd bringen mit der alkoholischen Lösung desselben keine Niederschläge hervor. Ueberhaupt scheint dieser Körper beständiger zu sein, als das Aethyldioxysulfocarbonat. Auch Schwefelsäure und Salpetersäure verändern ihn in der Kälte nicht, erst beim Kochen findet Zersetzung Statt.

Alkoholische Kaliflüssigkeit zerlegt sich damit in schwefeläthyl-kohlensaures Schwefelkalium und Schwefel, wobei ausserdem wahrscheinlich auch noch äthersulfokohlensaures Kali oder dessen Zersetzungsproducte entstehen.

Trocknes Ammoniakgas wird von einer ätherischen Lösung des Aethyldithiocarbonats absorbirt. Nachdem eine gewisse Menge davon aufgenommen ist, erwärmt und trübt sich plötzlich die Flüssigkeit, sie setzt alsdann Schwefel in Krystallen ab und der Ammoniakgeruch verschwindet. Nach abermaligem Einleiten von Ammoniak wiederholt sich jene Erscheinung und zwar meist drei- bis viermal. Wenn endlich dieses Gas keine Einwirkung mehr ausübt, und man die von den Schwefelkrystallen abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade erhitzt, so scheiden sich daraus, in dem Grade als das überschüssige Ammoniak und das bei jener Zersetzung gebildete Schwefelammonium sich verflüchtigen, ein gelber ölartiger Körper und kleine weisse Krystalle aus. Ersterer scheint Schwefeläthyl zu sein, letztere sind allophansaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_4H_3N_2O_5$, derselbe Körper, welcher durch Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol entsteht. Das Aethyldithiosulfocarbonat zersetzt sich demnach mit Ammoniak in allophansaures Aethyloxyd, Schwefeläthyl, Schwefelammonium, Schwefel und Wasser:

$$\underbrace{2\,(C_4H_5O\,.\,C_2S_2O_3)}_{\text{Aethyldithiocarbonat}} + 3\,H_3N = \underbrace{C_4H_5O\,.\,C_4H_3N_2O_5}_{\text{allophans. Aethyloxyd}} + C_4H_5S + H_4NS + S_2 + 2\,HO.$$

Complicirter sind die Zersetzungsproducte, welche das Aethyldithiocarbonat mit wässeriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit giebt. Es finden sich darunter Alkohol, Schwefel, Kohlensäure, carbaminsaures Aethyloxyd u. a.

Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd.

Xanthogenamid; von **Debus** entdeckt. Entsteht neben zweifach Schwefeläthyl durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethyldioxysulfocarbonat. Der Umstand, dass es zwei Atome Schwefelwasserstoff weniger enthält, als das xanthogensaure (äthersulfokohlensaure) Ammoniumoxyd, obwohl es aus diesem unmittelbar nicht hervorgebracht werden kann, hat **Debus** veranlasst, ihm den Namen Xanthogenamid zu geben.

Zusammensetzung: $C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO, H_2N\\ CS_2\end{matrix}\right.$. Diese dem carbaminsauren Aethyloxyd entsprechend zusammengesetzte Aetherart krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen abgestumpften, vierseitigen rhombischen Pyramiden, an denen je zwei Flächen oft so ausgedehnt sind, dass sie die Form von Tafeln haben. Durch langsames Abdampfen entstehen Krystalle von der Länge eines Zolls und darüber. Diese schmelzen bei ohngefähr 36° C. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich Ihre Lösung reagirt neutral. Einige Metallsalze, namentlich Quecksilber- und Platinchlorid bringen darin Fällungen hervor, die unlösliche Doppelsalze enthalten.

Man erhält das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd am besten und in reichlicher Menge, indem man Aethyldioxysulfocarbonat (auf die S. 219 beschriebene Weise bereitet), nachdem es einige Male mit Wasser gewaschen ist, in einer Mischung von 1 Thl. Aether und 2 Thln. Alkohol löst, und diese Lösung mit Ammoniak sättigt. Hierbei scheidet sich Schwefel aus, und die darüber stehende Flüssigkeit enthält dann ein Gemenge von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd und äthersulfokohlensaurem Ammoniumoxyd nebst etwas Schwefelammonium:

$$2\,(C_4H_5O\,.\,C_2S_4O) + H_3N = \left(C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO, H_2N\\ CS_2\end{matrix}\right.\right) + (H_4NO\,.\,CS_2 + C_4H_5O\,.\,CS_2) + S_2.$$

Nachdem der Schwefel sich abgeschieden hat, dampft man die darüber stehende Lösung im Wasserbade ein, und zieht den Rückstand mit etwas Wasser aus, welches das noch beigemengte äthersulfokohlensaure Ammoniumoxyd und dessen Zersetzungsproducte auflöst. Das ungelöst Bleibende ist sulfocarbaminsaures Aethyloxyd, welches durch Auflösen in möglichst wenig Alkohol und langsames Verdampfen desselben vollkommen rein erhalten wird. Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd und äthersulfokohlensaures Äthyloxyd lassen sich auch durch Aether trennen, in welchem letzteres unlöslich ist.

Das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd zeigt folgendes Verhalten. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht, und wird durch Wasser daraus unverändert wieder gefällt. Ueberlässt man jedoch die saure Lösung mehrere Tage sich selbst oder erwärmt man sie gelinde, so giebt sie, jedoch ohne sich zu schwärzen, eine grosse Menge schweflige Säure

aus, und sie enthält dann eine neue noch unbekannte Säure, die nach Entfernung der Schwefelsäure mit überschüssigem kohlensauren Baryt ein lösliches Barytsalz giebt, welches nach dem Verdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade in Gestalt eines Gummis zurückbleibt; dieselbe scheint überhaupt nur lösliche Salze zu bilden.

Salpetersäure zersetzt das sulfokohlensaure Aethyloxyd sehr leicht unter Entwickelung von Stickoxydgas in Schwefelsäure und eine andere nicht weiter untersuchte Säure. — Mit Salzsäure längere Zeit gekocht, zerlegt es sich in Salmiak und ein gelbes flüchtiges Oel von unbekannter Zusammensetzung. — Salpetrige Säure in Wasser geleitet, welches sulfocarbaminsaures Aethyloxyd gelöst enthält, verwandelt letzteres in oxysulfocyansaures Aethyloxyd (s. S. 228) unter Bildung von Stickoxydulgas, Schwefel und Wasser:

$$\left(C_4H_5O . \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases}\right) + NO_3 = (C_4H_5O . C_2NSO) + 2HO + S + NO.$$

Durch mehrstündiges Kochen des sulfocarbaminsauren Aethyloxyds mit Barytwasser wird es in Alkohol und Schwefelcyanbarium umgewandelt; ausserdem entstehen Ammoniak und kohlensaurer Baryt, die als secundäre Zersetzungsproducte angesehen werden können:

$$\left(C_4H_5O . \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases}\right) + BaO = (C_4H_5O . HO) + (Ba . C_2NS_2) + HO.$$

Eine gleiche Zersetzung bewirkt Kalilauge. — Ammoniak, damit bis 150° C. erhitzt, verwandelt es in Kohlensäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure und flüchtige, dem Aethylsulfhydrat ähnlich riechende andere Verbindungen.

Quecksilber-, Silber- und Bleioxyd, wie auch kohlensaures Silberoxyd, zerlegen es unter Abscheidung von Schwefelmetall in eine sehr flüchtige, die Augen stark angreifende Substanz, deren Geruch an Acrolein erinnert.

Wird das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd für sich erhitzt, so entweicht, wenn die Temperatur 175° C. erreicht hat, unter Sieden der geschmolzenen Substanz ein übelriechendes, fast farbloses Liquidum. Lässt man hernach die Destillation bei 152° C. sich beendigen, so bleibt in der Retorte Cyanursäure als grauweisse Masse zurück. Das Destillat besteht aus Aethylsulfhydrat und Cyansäure:

$$C_4H_5O . \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases} = (HS . C_4H_5S) + HO . C_2NO.$$

Verbindungen des sulfocarbaminsauren Aethyloxyds. Diese Aetherart vereinigt sich mit Kupferchlorür, Kupferjodür, Kupferrhodanür, sowie mit Chlorplatin zu Doppelsalzen, welche meist gut krystallisiren, und deshalb leicht rein darzustellen sind. Sie sind ebenfalls von Debus entdeckt.

Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd mit Kupferchlorür. Es sind vier solcher Verbindungen bekannt, welche auf 1 At. Kupferchlorür 1, 2, 3 oder 4 Atome sulfocarbaminsaures Aethyloxyd enthalten.

1) Die Verbindung: $C_4H_5O . \left\{ \begin{array}{l} CO,H_2N \\ CS_2 \end{array} \right. + Cu_2Cl$ entsteht neben oxysulfocyansaurem Aethyloxyd, Schwefel und Salzsäure, wenn man in eine alkoholische Lösung von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd nach und nach neutrales Kupferchlorid bringt, welches im geringen Ueberschuss vorhanden sein muss. Die grüne Farbe des letzteren verschwindet dabei augenblicklich, die Flüssigkeit wird zuerst blutroth, dann farblos und nimmt eine stark saure Reaction an. Nach beendigter Zersetzung erscheint sie trüb von ausgeschiedenem Schwefel und wieder grün von überschüssigem Kupferchlorid. Sie wird, nachdem der Schwefel sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es scheidet sich dann zuerst jenes Doppelsalz in kleinen, demantglänzenden, rhomboëdrischen Krystallen ab; später krystallisirt das oxysulfocyansaure Aethyloxyd in langen weissen Nadeln. Durch Umkrystallisiren der ersten Substanz aus heissem Alkohol kann sie leicht rein dargestellt werden. Obige Zersetzung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$3\left(C_4H_5O . \left\{ \begin{array}{l} COH_2N \\ CS_2 \end{array} \right.\right) + 4\,CuCl = 2\,(C_4H_5O . \left\{ \begin{array}{l} CO,H_2N \\ CS_2 \end{array} \right. + Cu_2Cl) + (C_4H_5O . C_2NSO) + 2\,HCl + S.$$

Man kann jenes Doppelsalz auch dadurch hervorbringen, dass man zu einer wässerigen Lösung von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss und dann Salzsäure hinzufügt, die sich in Kupferchlorid und Schwefelsäure umsetzen. Fast augenblicklich entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, woraus heisser Alkohol das Doppelsalz aufnimmt, welches dann beim Erkalten wieder auskrystallisirt.

Dasselbe ist in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, dagegen wird es von warmem Alkohol ziemlich leicht und zwar mit brauner Farbe gelöst. Durch Kochen dieser Flüssigkeit erleidet es eine partielle Zersetzung, in Folge deren Schwefelkupfer niederfällt. Aus der warm gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil der Verbindung in kleinen, glänzenden, weissen Rhomboëdern aus, welche sich sehr der Würfelform nähern. Auch in salzsäurehaltigen Flüssigkeiten löst es sich in beträchtlicher Menge auf, wird aber daraus durch Wasser oder durch Neutralisation der freien Säure fast vollständig wieder gefällt. Salzsäure scheint ihm sogar eine grössere Beständigkeit zu ertheilen; wenigstens zersetzt es sich in salzsaurer Lösung beim Kochen nicht so leicht als in der völlig neutralen.

Beim Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die bei wenig höherer Temperatur in Aethylsulfhydrat, Schwefelkupfer und andere Producte zerfällt. — Salpetersäure löst und zersetzt es unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von salpetriger Säure. Concentrirte Schwefelsäure entbindet daraus ein Gas und schlägt ein blaues, in Wasser

lösliches Pulver nieder. — Ammoniak färbt es blau, und löst einen Th mit blauer Farbe. Beim Erhitzen wird diese Lösung schwarz. Kali- lauge färbt es zuerst röthlich braun, später schwarz unter Ammoniak-Ent- wickelung. Schwefelwasserstoff verwandelt es in Schwefelkupfer, Salz- säure und sulfocarbaminsaures Aethyloxyd.

2) Die Verbindung: $2\left(C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CS_2\end{matrix}\right.\right) + Cu_2Cl$, welche die gleiche Menge Kupferchlorür die doppelte Menge sulfocarbaminsaures Aethyloxyd enthält, wie die vorige Substanz, entsteht, wenn man die alkoholische Lösung der letzteren mit etwas mehr als 1 Aeq. sulfocarba- minsaurem Aethyloxyd versetzt, und der freiwilligen Verdunstung über- lässt, oder indem man zu einer alkoholischen Lösung von sulfocarbamin- saurem Aethyloxyd nur so lange weingeistiges Kupferchlorid in klein Portionen fügt, bis ein hineinfallender Tropfen des letzteren eine schwa röthliche, langsam verschwindende Färbung verursacht. Die von de hierbei frei werdenden Schwefel abgegossene Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen über Schwefelsäure obige Verbindung als weisse, glänzende schiefe rhombische Tafeln, die beim Aufbewahren matt und emailartig werden. Aus einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung schiesst sie in grossen sechsseitigen Säulen an. Sie ist im Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich. Beim Erwärmen schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Im Uebri- gen verhält sie sich ähnlich wie die vorige Verbindung.

3) Die Verbindung: $3\left(C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CS_2\end{matrix}\right.\right) + Cu_2Cl$ entsteht, wenn man das Doppelsalz 1) mit sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd, und zwar in dem Verhältniss von 1 At. des ersteren mit 2 At. des letzteren, zu- sammen in Alkohol löst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie schiesst in grossen zusammengewachsenen Ksystallen an, deren Grundform eine schiefe rhombische Pyramide ist. Dieselben wer- den beim Aufbewahren matt und porzellanartig. Von den beiden vorigen Doppelsalzen unterscheidet sich dieses wesentlich dadurch, dass es in kaltem Alkohol löslich ist und dass seine alkoholische Lösung ohne Zer- setzung bis zum Sieden erhitzt werden kann.

4) Die Verbindung: $4\left(C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CS_2\end{matrix}\right.\right) + Cu_2Cl$ erzeugt sich wie die vorige, wenn man das Doppelsalz 1) mit 3 bis 4 Aeq. sulfocar- baminsaurem Aethyloxyd in Alkohol löst und die Flüssigkeit der freiwil- ligen Verdunstung überlässt. Sie krystallisirt in grossen wasserhellen Rhomben von sehr complicirter Form; ist etwas in Wasser löslich und in Alkohol, auch im kalten, viel leichter löslich als eins der früheren Doppelsalze.

Wie mit Kupferchlorür verbindet sich das sulfocarbaminsaure Aethyl- oxyd auch mit Kupferjodür in denselben vier verschiedenen Verhältnissen zu ähnlichen Doppelsalzen, von denen

die Verbindung: $2\left(C_4H_5O.\begin{cases}CO, H_2N\\ CS_2\end{cases}\right) + Cu_2J$ genauer bekannt ist. Man erhält dieselbe, wenn man eine heisse alkoholische Lösung des aus 1 At. Kupferchlorür und 3 At. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd bestehenden Doppelsalzes mit einer warmen Jodkaliumlösung mischt, und die Flüssigkeit von dem entstandenen geringen Niederschlage abfiltrirt. Sie scheidet sich dann beim Erkalten in concentrisch gruppirten Nadeln ab. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge bekommt man grosse blätterige Krystalle; diese sind eine Verbindung von 1 At. Kupferjodür mit 3 At. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd; zuletzt krystallisiren sulfocarbaminsaures Aethyloxyd und Chlorkalium aus.

Das erstere Doppelsalz ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Letztere Lösung zersetzt sich beim Sieden in Kupferjodür, welches sich absetzt und sulfocarbaminsaures Aethyloxyd, die sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit bald wieder vereinigen. Nach längerem Aufbewahren, selbst in luftdicht verschlossenen Gefässen färbt es sich grün und giebt Aethylsulfhydrat aus.

Ein Doppelsalz von 1 At. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd und 10 At. Kupferrhodanür, $C_4H_5O.\begin{cases}CO, H_2N\\ CS_2\end{cases} + 10(Cu_2 . C_2NS_2)$, setzt sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn man eine alkoholische Lösung des Doppelsalzes von 2 At. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd mit 1 At. Kupferchlorür, mit Kaliumrhodanür versetzt. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich und giebt bei 200°C., ohne zu schmelzen, kleine Mengen von Aethylsulfhydrat aus. Lässt man jenen Niederschlag mehrere Tage mit der Mutterlauge in Berührung, so nimmt er noch mehr sulfocarbaminsaures Aethyloxyd auf und man erhält so verschiedene Doppelsalze, deren Zusammensetzung von der Zeitdauer ihres Zusammenseins mit der Mutterlauge, wie von der Concentration derselben abhängig ist.

Aus einer warmen concentrirten alkoholischen Lösung der Verbindung $3\left(C_4H_5O.\begin{cases}CO, H_2N\\ CS_2\end{cases}\right) + Cu_2Cl$ scheidet sich auf Zusatz von Kaliumrhodanür nach dem Erkalten das Doppelsalz $2\left(C_4H_5O.\begin{cases}CO, H_2N\\ CS_2\end{cases}\right) + 3(Cu_2 . C_2NS_2)$ in kleinen weissen Tafeln ab, die, wenn man sie mehrere Tage in der Mutterlauge liegen lässt, sich vergrössern, gelblich werden und dann aus $C_4H_5O.\begin{cases}CO, H_2N\\ CS_2\end{cases} + Cu_2 . C_2NS_2$ bestehen.

Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd mit Platinchlorid und Platinchlorür, $\left(C_4H_5O.\begin{cases}CO, H_2N\\ CS_2\end{cases} + PtCl_2\right) + \left(C_4H_5O.\begin{cases}CO, H_2N\\ CS_2\end{cases} + PtCl\right)$, entsteht nach Debus, wenn eine weingeistige Lösung von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd mit Platinchlorid versetzt wird; es scheidet sich dann nach einigen Minuten als gelber krystallinischer Niederschlag aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt hernach noch mehr davon als krystalli-

nische Blättchen ab. Die letzte Krystallisation ist mit einem dunkelbraunen Körper, wahrscheinlich Schwefelplatin verunreinigt. Die sehr gefärbte Mutterlauge enthält freie Salzsäure, welche beim Eindampfen unter Ausscheidung eines braunen flüchtigen Oeles entweicht. Als Rückstand bleibt Schwefelplatin und Salmiak.

Obiges Doppelsalz, dessen Bildungsweise complicirterer Natur zu sein scheint, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, wird von Kali, Salpetersäure und Salzsäure nicht verändert. Auch concentrirte warme Schwefelsäure wirkt wenig darauf ein. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Beim Erhitzen auf 120° C. erleidet es eine Zersetzung unter Ausgabe eines stinkenden Oeles.

Oxysulfocyansaures Aethyloxyd.

Mit diesem Namen hat Debus den Aether belegt, welcher sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sulfocarbaminsaures Aethyloxyd bildet, und welcher die Elemente des cyansauren Aethyloxyds plus ein Atom Schwefel enthält.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \cdot C_2N(OS)$. — Um diese flüchtige, feste, krystallinische Aetherart darzustellen, vertheilt man sulfocarbaminsaures Aethyloxyd in Wasser und leitet durch das Gemisch einen Strom salpetriger Säure. Zu Anfang schmilzt das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die später gelb und schwerflüssiger wird und zuletzt eine Menge kleiner Krystalle absondert. Während dem entwickelt sich ein farbloses Gas (Stickoxydulgas?) und das Wasser färbt sich von überschüssiger salpetriger Säure blau. Wird darauf das mit Krystallen geschwängerte Oel, nachdem es mit Wasser gewaschen ist, mit Alkohol digerirt, so lösen sich darin die Krystalle auf und ein gelber ölartiger Körper, flüssiger Schwefel, bleibt zurück. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung krystallisirt das oxysulfocyansaure Aethyloxyd in der Form des Harnstoffs aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann es vollkommen rein erhalten werden. Seine Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung erklären: $C_4H_5O \cdot \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right. - NO_3 = C_4H_5O \cdot C_2N(OS) + 2HO + S + NO$. — Wie S. 225 erwähnt, bildet sich dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Kupferchlorid auf sulfocarbaminsaures Aethyloxyd neben der Doppelverbindung des letzteren mit Kupferchlorür.

Das oxysulfocyansaure Aethyloxyd krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in dünnen weissen prismatischen Säulen, aus verdünnter Lösung in dendritenartig an einander gereihten Nadeln. Es schmilzt unter 100° C. und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch wie Salpeter. Es ist in Alkohol und Wasser, in letzterem jedoch weniger leicht löslich. Seine Lösungen reagiren neutral. Durch höhere Temperatur wird es theilweise unverändert verflüchtigt, theilweise aber zersetzt unter Bildung von Schwefeläthyl. Beim Kochen seiner Lösun-

gen verflüchtigt es sich grösstentheils mit dem Wasser oder Alkoholdämpfen und setzt sich dabei in dem Hals der Retorte in langen prismatischen Nadeln ab.

Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht zerstört es unter Entbindung von salpetriger Säure; auch Salzsäure wirkt verändernd darauf ein. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird es zerlegt, indem es zuerst einen starken ammoniakalischen Geruch (vielleicht von Aethylamin) ausgiebt; gleichzeitig scheidet sich kohlensaurer Baryt aus und die Lösung enthält dann unterschwefligsauren Baryt, durch Vereinigung des ursprünglich freiwerdenden Schwefels auf Baryt entstanden:

$$C_4H_5O \,.\, C_2N(OS) + 2\,BaO + 2\,HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,(BaO \,.\, CO_2) + S.$$

Schwefelcyanbarium wird hierbei nicht gebildet.

Aethylseleniet.

Einfach-Selenäthyl, Selenwasserstoffäther. — Von Löwig entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)Se$. — Es ist ein klares blassgelbes Liquidum von furchtbarem Geruch, schwerer als Wasser und damit nicht mischbar. Es ist entzündlich und verbrennt unter Ausstossung rother Selendämpfe. Quecksilberoxyd wird nicht davon verändert.

Diese Verbindung entsteht, nach Löwig, durch gelindes Erwärmen einer Mischung von gepulvertem Selenkalium und oxalsaurem Aethyloxyd. In reichlicherer Menge erhält man dieselbe durch rasche Destillation einer wässerigen Lösung von Selenkalium mit ätherschwefelsaurem Kali aus einer mit Kühlrohr versehenen Retorte. Das mit dem Wasser übergehende Selenäthyl ist jedoch nicht rein, sondern enthält noch Aethylselenhydrat beigemengt. — Das Selenkalium bereitet man, nach Joy, am einfachsten auf die Weise, dass man aus Seleneisen (durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Selen und Eisenfeile in einer Glasretorte gewonnen) durch Uebergiessen mit Salzsäure Selenwasserstoff entwickelt, und zwar in einem Apparate, aus dem vorher alle atmosphärische Luft durch einen Strom von Wasserstoffgas ausgetrieben sein muss und der mit dem Wasserstoffentwickelungs-Apparate in Verbindung bleibt, um zuletzt alles Selenwasserstoffgas auszutreiben. Mit letzterem Gas wird eine Lösung von Kalihydrat in 4 Thln. Wasser gesättigt, und dadurch in Kaliumselenhydrat verwandelt, welches auf nachherigen Zusatz einer gleichen Menge Kalilösung Selenkalium giebt. Nach Joy bedarf man 1 Thl. Selen, 2 Thle. Kalihydrat und 4 Thle. ätherschwefelsaures Kali zur obigen Darstellung des Aethylseleniets.

Dasselbe löst sich in warmer mässig concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas zu salpetersaurem Selenäthyloxyd, einem Salze, in welchem das Selenäthyl die Rolle eines einfachen Elements spielt. Die weiteren von Joy über die chemischen Eigenschaften

des Selenäthyls angestellten Versuche machen es unzweifelhaft, dass dieser Körper zu den sogenannten gepaarten Radicalen gehört, zu denen wir das Kakodyl, Stibäthyl, Acetyl u. a. rechnen. Die ausführlichere Beschreibung seiner Verbindung wird daher erst später gegeben.

Ein Aethyldiseliniet scheint ebenfalls zu existiren und einen Bestandtheil des bei der Destillation des rohen Aethylselenhydrats zurückbleibenden, schweren flüchtigen Oeles auszumachen.

Aethylselenhydrat.

Aethylselenwasserstoff, Selenmercaptan. — Von Siemens entdeckt.

Zusammensetzung: $HSe . C_4H_5Se$. — Diese dem Aethylsulfhydrat analoge Verbindung ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von höchst widrigem, an die Kakodylverbindungen erinnerndem Geruch, unlöslich im Wasser, in welchem es untersinkt, mit Alkohol mischbar. Sie siedet noch unter 100° C., ist leicht entzündlich und verbrennt mit intensiv blauer Flamme unter Verbreitung rother und weisser Dämpfe von Selen und seleniger Säure.

Sie entsteht durch Destillation einer wässerigen Lösung von Kaliumselenhydrat (dessen Darstellung S. 229 beschrieben ist) mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt. Zuerst entweicht dabei Selenwasserstoff, später geht mit den Wasserdämpfen unreines Aethylselenhydrat als ölartiges Liquidum über. Dieses wird von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Das flüchtigere Aethylselenhydrat destillirt zuerst über; die weniger flüchtigen Beimengungen scheinen aus einem Gemenge von einfach und zweifach Selenäthyl zu bestehen.

Das Aethylselenhydrat wird an der Luft leicht oxydirt und soll dabei allmälig in Aethyldiselenit übergehen. Gleich dem Schwefelwasserstoff und dem Aethylsulfhydrat verbindet es sich mit Quecksilberoxyd unter starker Wärmeentwickelung zu einem gelben, leicht schmelzbaren Körper, der in heissem Alkohol löslich ist und sich daraus beim Erkalten wieder amorph ausscheidet, wahrscheinlich Aethylseleniet-Quecksilber: $HgSe . (C_4H_5)Se$. Durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Aethylselenhydrat zu Quecksilberchlorid erhält man dieselbe Substanz als dicken gelben Niederschlag. — In Dampfform über glühendes Kupfer geleitet, wird es unter Abscheidung von Kohle und krystallisirtem Selenkupfer zerstört, während flüchtige Kohlenwasserstoffe vom Geruche des Benzols sich verflüchtigen.

Aethyltelluriet.

Tellurätbyl, Tellurwasserstoffäther. — Von **Wöhler** entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)Te$. — Es ist ein ölartiges, gelbrothes, mit Wasser nicht mischbares, darin untersinkendes Liquidum von höchst widrigem, dem des Schwefeläthyls ähnlichem, lange haftendem Geruch. Es siedet unter 100° C., ist entzündlich und verbrennt mit weisser, hellblau gesäumter, leuchtender Flamme, unter Ausgabe eines dicken Rauchs von telluriger Säure. Sein Gas besitzt eine intensiv gelbe Farbe und wirkt eingeathmet giftig.

Man stellt dasselbe, wie das Selenäthyl, durch Destillation von Tellurkalium mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kali dar. Nach **Wöhler** bereitet man das Tellurkalium am besten durch Glühen von 1 Thl. Tellurpulver mit dem kohlehaltigen Rückstande von 10 Thln. verkohlten Weinsteins. Wegen der pyrophorischen Eigenschaft des so erhaltenen Tellurkaliums muss dies in einer Porzellanretorte geschehen, deren Hals mit einer langen rechtwinklig gebogenen Glasröhre versehen ist. Man erhält die Retorte mehrere Stunden lang, nämlich so lange noch Kohlenoxydgas entweicht, in Rothglühhitze und senkt schliesslich jenes Glasrohr in einen grossen, mit trockner Kohlensäure gefüllten Ballon, so dass sich der Retorteninhalt während des Erkaltens mit Kohlensäure füllt. Nach völligem Erkalten bringt man in die Retorte den grössten Theil der erforderlichen concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kali, die mit vorher ausgekochtem Wasser bereitet sein muss, verschliesst dieselbe sogleich wieder luftdicht und erwärmt sie längere Zeit unter häufigem Umschütteln auf circa 40° C. Man giesst sodann den Inhalt der Retorte so rasch wie möglich in einen zuvor mit Kohlensäure gefüllten Kolben, leitet in die Porzellanretorte rasch von Neuem Kohlensäure und spült sie mit dem Rest der Lösung von ätherschwefelsaurem Kali aus, welche man, ehe man ausgiesst, wie zuvor gelinde darin erwärmt. Auf 1 Thl. angewandtes Tellur sind im Ganzen 3 — 4 Thle. festes ätherschwefelsaures Salz erforderlich.

Der Kolben, in dem sich nun die purpurrothe Mischung befindet, wird mit einem Kühlapparat verbunden und erhitzt, so dass die Masse fortwährend gelinde siedet. Er erfüllt sich dabei mit gelbem Telluräthylgas, welches, in dem Kühlrohr condensirt, mit dem Wasser in ölartigen Tropfen überdestillirt. Erst gegen Ende der Operation, wenn ohngefähr 5/6 vom einfach Telluräthyl übergegangen sind, kommt noch etwas Aethylditelluriet, an seiner schwarzrothen Farbe leicht zu erkennen.

An der Luft, besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, oxydirt sich das Aethyltelluriet sehr rasch und bedeckt sich mit einer weissen Haut von telluriger Säure; es ist deshalb schwierig, diesen Körper vollständig rein und trocken darzustellen. Unter Wasser lässt er sich un-

verändert aufbewahren. In seinem sonstigen Verhalten, namentlich auch gegen Salpetersäure, zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Aethylseleniet, und ist wie dieses ein zusammengesetztes Radical, wovon bereits mehrere salzartige Verbindungen bekannt sind (vergl. Aethylseleniet S. 229).

Ein Aethylditelluriet, $(C_4H_5)Te_2$, bildet sich als schweres ölartiges Liquidum von intensiv rother Farbe und höchst widrigem Geruch bei der Darstellung des einfach Telluräthyls, wie vorhin bemerkt, als Nebenproduct. In grösserer Menge hat Mallet es nebst einfach Telluräthyl erhalten durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Kaliumtellurhydrat. Ein Aethyltellurhydrat entsteht hierbei nicht.

Aethylwasserstoff.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)H$. — Von Frankland entdeckt. Es ist ein farb- und geruchloses Gas, welches sich weder durch Erkältung bis — 18° C., noch durch einen Druck von 20 Atmosphären bei + 0° C. condensiren lässt. Im Wasser ist es fast unlöslich; Alkohol von 90 nimmt davon bei 665,5mm Druck 1,22 Volumen auf. Es verbrennt mit schwach bläulicher, nicht leuchtender Flamme und bedarf zur völligen Verbrennung das $3^1/_2$fache Vol. Sauerstoff, wobei 2 Vol. Kohlensäure gebildet werden. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,075; es enthält demnach $^1/_2$ Vol. Aethylgas und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. ohne Condensation verbunden:

$^1/_2$ Vol. Aethyl . . .	1,002	oder	1 Vol. Kohlendampf . .	0,830
$^1/_2$ Vol. Wasserstoff . .	0,035		3 Vol. Wasserstoff . . .	0,207
1 Vol. Aethylwasserst.	1,037		1 Vol. Aethylwasserstoff	1,037

Der Aethylwasserstoff entsteht durch Zersetzung von Aethyljodür mittelst Zink bei Gegenwart von Wasser, wenn man dieselben in einer hermetisch verschlossenen und zuvor evacuirten Glasröhre einige Stunden lang einer Temperatur von über 150° C. aussetzt: $C_4H_5J + 2Zn + HO = (C_4H_5)H + ZnO.ZnJ$. Dies geschieht am besten in einer ähnlichen Glasröhre, wie S. 91 und 92 zur Darstellung des Aethyls beschrieben ist, nachdem man in dieselbe gleiche Theile Aethyljodür und Wasser mit überschüssigem fein granulirten Zink gebracht hat. Beim nachherigen Oeffnen der Spitze oberhalb des stark verengten Röhrentheils strömt das gebildete Aethylwasserstoff mit bedeutender Heftigkeit aus; das Zink findet sich mit Zinkoxyjodür bedeckt. Das Gas besitzt anfangs einen schwachen ätherartigen Geruch, der aber nach Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure völlig verschwindet.

Es bildet sich ebenfalls neben Aethyloxyd durch gleiche Behandlung von Jodäthyl, Zink und Alkohol; ferner durch Zersetzung von Zinkäthyl mittelst Wasser: $C_4H_5Zn + HO = (C_4H_5)H + ZnO$. — Wie S. 91 bemerkt, tritt es als secundäres Zersetzungsproduct bei der Bil-

dung von Aethylgas aus Aethyljodür und Zink, gemengt mit ölbildendem Gas, auf: $2(C_4H_5) = (C_4H_5)H + C_4H_4$. — Sehr wahrscheinlich ist das von Frankland und mir Methyl genannte Gas, welches durch Zerlegung von (wasserhaltigem) Cyanäthyl mittelst Kalium gewonnen wird, ebenfalls Aethylwasserstoff.

Das Aethylwasserstoffgas ist mit dem Methylgas isomer und stimmt auch in den meisten Punkten so nahe damit überein, dass es sich nur schwierig davon unterscheiden lässt. Wie dieses wird es weder von rauchender Schwefelsäure, noch von Antimonperchlorid absorbirt. Es hat ferner dasselbe specif. Gewicht, und zeigt auch gegen Wasser und Alkohol sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Es unterscheidet sich jedoch vom Methyl wesentlich durch sein Verhalten gegen Chlor. Lässt man nämlich 1 Vol. Aethylwasserstoffgas mit 2 Vol. trocknen Chlorgases im Dunkeln sich mischen und setzt dann die Mischung dem Lichte aus, so erfolgt eine bedeutende Volumverminderung, indem das übrigbleibende Gas (reine Chlorwasserstoffsäure) nicht mehr als $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens einnimmt. Dabei überziehen sich die Wände der Gefässe mit einer in Wasser unlöslichen ölartigen Flüssigkeit, welche demnach der Formel: $C_4H_4Cl_2$ entsprechend zusammengesetzt sein muss. In 1 Vol. Aethylwasserstoff sind nämlich enthalten 1 Vol. Kohlendampf und 3 Vol. Wasserstoffgas. Wird von diesen 3 Vol. Wasserstoff 1 Vol. durch ein gleiches Volumen Chlor substituirt, so resultirt daraus einerseits jene ölartige Verbindung: $C_4H_4Cl_2$, und die gebildete, das zweite Chlorvolumen enthaltende Chlorwasserstoffsäure erfüllt gerade die von den anfänglichen 3 Volumen übriggebliebenen 2 Gasvolumina. Ob jene flüssige Chlorverbindung mit dem Oel des ölbildenden Gases, dessen Zusammensetzung sie hat, identisch ist, oder, wie man eher vermuthen sollte, mit dem S. 185 beschriebenen ersten Producte der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür, dem einfach Chloräthylchlorür: $C_4\left.\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$, ist nicht festgestellt.

Methylgas, mit dem doppelten Volumen Chlorgas gemischt, erleidet ebenfalls eine Veränderung, indem sich ausser Chlorwasserstoff der Körper $C_2\left.\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ bildet. Letzterer ist jedoch ein Gas und es findet daher keine Volumveränderung Statt.

Man sollte erwarten, dass das Product, welches durch Zersetzung gleicher Volumen Aethylwasserstoff und Chlorgas entsteht, Aethylchlorürgas sei [nämlich $(C_4H_5)H + 2Cl = (C_4H_5Cl) + HCl$]; allein obgleich sich hierbei ohne Condensation des gemischten Gasvolumens ein Gasgemisch bildet, welches zur Hälfte aus Chlorwasserstoff, zur anderen Hälfte aus einem chlorhaltigen Gase von der Zusammensetzung: C_4H_5Cl, besteht, so scheint letzteres doch nicht mit dem Aethylchlorür identisch zu sein, da es sich nur wenig in Alkohol löst, von dem das Aethylchlorür in grosser Menge aufgenommen wird.

Methyl.

Zusammensetzung: C_2H_3. — Dieser Kohlenwasserstoff ist das Radical des Holzgeistes und der übrigen daraus abgeleiteten Methylverbindungen.

Das Methyl ist ein farb- und geruchloses Gas, in Wasser fast unlöslich und auch in Alkohol wenig löslich, durch eine Kälte von — 16° C. nicht condensirbar. Es brennt mit schwach bläulicher, nicht leuchtender Flamme, ähnlich wie Grubengas. Sein specif. Gewicht beträgt 1,0365, nämlich:

1 Vol. Kohlendampf	0,8292
3 Vol. Wasserstoff	0,2073
1 Vol. Methylgas	1,0365.

Man kann dasselbe auf gleiche Weise, wie S. 91 ff. beschrieben, durch Zersetzung von Methyljodür mittelst Zink darstellen, indem man beide in einer starken, hermetisch verschlossenen Glasröhre eine Zeitlang einer Temperatur von 150° C. aussetzt. Dabei bilden sich Jodzink und Methyl, welches letztere zum Theil als Gas in der Röhre comprimirt ist, zum Theil mit dem Zink sich zu flüssigem Methylzink vereinigt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht das freie Methylgas in reichlicher Menge und lässt sich dann über Wasser oder Quecksilber auffangen: $(C_2H_3)J + Zn = ZnJ + C_2H_3$.

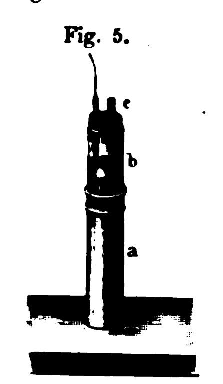
Dieses organische Radical wird auch durch Elektrolyse der Essigsäure erzeugt, wenn man den galvanischen Strom einer Bunsen'schen Kette von 4 Elementen durch eine ziemlich concentrirte Lösung von reinem (chlorfreiem) essigsauren Kali gehen lässt. Sind dabei die beiden Elektroden Platinplatten, so scheidet sich am — Pol Wasserstoff in reichlicher Menge ab, am + Pol entwickelt sich dagegen ein Gemenge von Methylgas und Kohlensäure, welche letztere zum Theil entweicht, zum Theil als kohlensaures Kali zurückbleibt. Sauerstoff tritt erst späterhin, wenn die Salzlösung an essigsaurem Kali ärmer und an kohlensaurem Kali reicher wird, am + Pole auf. Obige Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{KO.(C_2H_3)^\frown C_2,O_3}_{\text{essigsaures Kali}} + HO = \underbrace{C_2H_3}_{\text{Methyl.}} + CO_2 + KO.CO_2 + H.$$

Zur Darstellung des reinen Methyls auf letzterem Wege ist es nothwendig, die am + Pol auftretenden gasförmigen Producte von dem am anderen Pole frei werdenden Wasserstoff gesondert zu erhalten, da diese Gase, einmal gemengt, sich nicht mehr trennen lassen. Ich habe mich dazu folgender Vorrichtung bedient (Fig. 5). Auf eine runde poröse Thonzelle *a* wird ein an beiden Seiten offener kleiner Glascylinder *b*

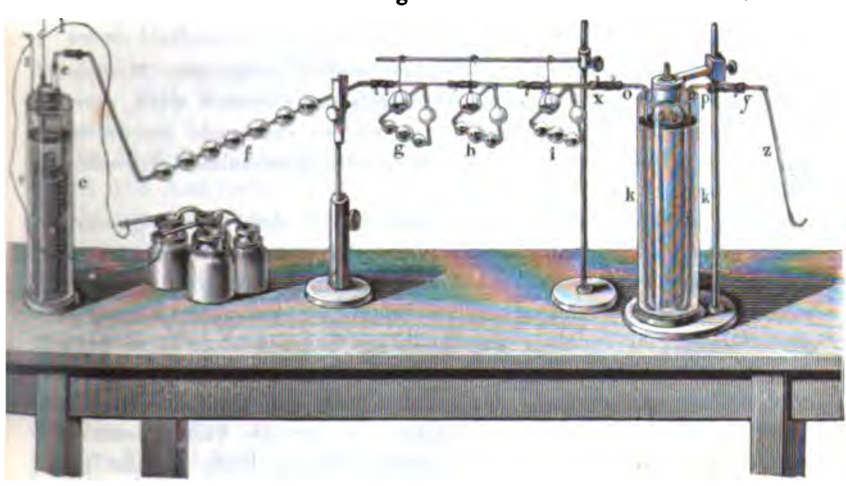
von gleichem Durchmesser durch einen fest umgelegten Kautschukstreifen luftdicht befestigt und der Glascylinder oben durch einen gut passenden Kork verschlossen. In dem Korke befindet sich, ebenfalls luftdicht (in einem dünnen Glasröhrchen mit Siegellack) eingekittet, ein starker Leitungsdraht von Platin, an welchem unten ein cylindrisch gebogenes Platinblech (als Elektrode) befestigt ist. Ausserdem umschliesst der Kork noch ein kurzes Glasrohr *e*, welches weit genug sein muss, um mittelst eines kleinen Körkchens ein engeres Gasleitungsrohr einzusetzen.

Fig. 5.



Diese ganze Vorrichtung steht in einem weiteren offenen Glascylinder *cc* (Fig. 6), darin von einem cylindrisch gebogenen Kupferblech (die andere Elektrode) umgeben, welches in den Draht *s* ausläuft. Beide Gefässe füllt man gleich hoch mit der Lösung des essigsauren Kalis, das

Fig. 6.

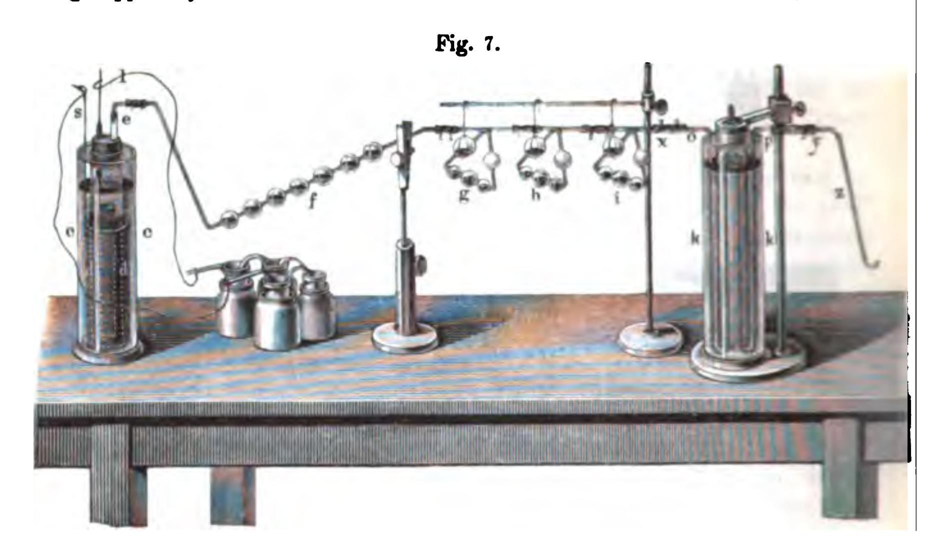


innere durch Eingiessen der Flüssigkeit mittelst eines kleinen Trichters in die Röhre *e*, und zwar so, dass die Flüssigkeitssäulen innen und aussen das Kautschukband um etwa zwei Zoll überragen.

Verbindet man nun den — Pol einer galvanischen Batterie von etwa vier Elementen durch metallische Leitung mit dem äusseren Kupfercylinder und den + Pol mit dem in den Draht *l* auslaufenden Platinblech, so wird an jenem reiner Wasserstoff, an diesem Kohlensäure und Methyl frei. Um letzteres von der beigemengten Kohlensäure zu trennen,

lässt man es durch den mit mässig concentrirter Kalilauge gefüllten Kugelapparat *f* streichen, und dann noch, da es ausserdem eine geringe

Fig. 7.



Menge eines riechenden Gases (wahrscheinlich essigsaures Methyloxyd) enthält, welches von rauchender Schwefelsäure absorbirt wird, durch die drei Kugelröhren *g h i* gehen, deren erstere rauchende Schwefelsäure, die zweite Kalilauge und die letzte wieder gewöhnliche Schwefelsäure (zum Trocknen bestimmt) enthält.

Das so gereinigte Methylgas kann man in dem kleinen Quecksilbergasometer *k k* auffangen, welches vor anderen ähnlichen Apparaten den Vortheil bietet, dass beim Füllen desselben das Quecksilber keinen Druck ausübt. Auf dem Boden des Glascylinders *k k* sind zwei Uförmig gebogene Glasröhren in einer geschmolzenen Siegellackschicht so befestigt, dass die beiden rechtwinklig nach aussen gebogenen Theile sich dicht an die Glaswand anlegen, und mit den beiden anderen aufrecht stehenden Schenkeln in einer Ebene liegen. Ueber die beiden letzteren ist eine Glasglocke gestürzt, deren unteres offenes Ende auf der platten Fläche des Siegellacks lose ruht, während der obere geschlossene Theil bis dicht über die Mündungen der davon umschlossenen Glasleitungsröhren reicht. Während die Glocke in dieser Stellung durch den Arm des Halters festgehalten wird, giesst man von oben Quecksilber ein (am besten durch einen mit langem engen Halse versehenen Trichter, der bis auf den Boden des Cylinders hinabreicht), und zwar so viel, dass die Spitzen der beiden in der inneren Glasglocke hinaufreichenden Gasleitungsröhren etwa noch $^1/_2$ Zoll darüber hervorragen. Dabei ist, wie überhaupt, Sorge zu tragen, dass kein Quecksilber in diese Röhren gelangt.

Um die beiden Gasleitungsröhren *o* und *p* nach Belieben schliessen und wieder öffnen zu können, liegt mitten in jedem der Kautschukverbände *x* und *y* ein kurzes Stück eines massiven Glasstäbchens, welches, wenn das Kautschukrohr darüber zusammengeschnürt wird, die Communication des im Gasometer befindlichen Gases mit aussen hemmt, die aber durch Oeffnen der Schnur eben so leicht wieder hergestellt werden kann.

Zum Zweck der Füllung des beschriebenen Gasometers mit Methylgas setzt man das Ende der Kugelröhre *i* in das offene Ende der Kautschukröhre *x* luftdicht ein, und lässt dann das Gas zuerst eine lange Zeit den ganzen Apparat durchstreichen, und ohne aufzufangen aus der Gasleitungsröhre *z* austreten. Wenn man annehmen darf, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat durch Methylgas völlig verdrängt ist, unterbindet man die Kautschukröhre *y* über dem eingelegten massiven Glasstab und hebt die Glocke mit dem Arm des Halters in dem Maasse als ferner Gas in dieselbe einströmt, so dass die innere und äussere Quecksilbersäule immer im Niveau bleiben. Ist dieselbe auf diese Weise fast ganz mit Methylgas gefüllt, so hemmt man die fernere Gasentwickelung durch Unterbrechung des Stroms und verschliesst dann auch die Kautschukröhre *x* durch Unterbindung über dem Glasstabe.

Durch Oeffnen des Kautschukventils *y* und Niederdrücken der Glocke wird das Gas aus der Mündung der Gasleitungsröhre *z* austreten, und kann dann über Wasser oder Quecksilber in anderen Gefässen aufgefangen werden.

Das Methyl zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Aethylwasserstoff und Methylwasserstoff. Wie diese wird es weder von concentrirter Schwefelsäure, noch von rauchender Salpetersäure verändert. Auch lässt es sich eben so wenig wie das Aethyl direct mit Sauerstoff, Schwefel und Jod vereinigen. Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht darauf ein; im zerstreuten Lichte verbinden sie sich, wenn man gleiche Volumina zuvor im Dunkeln sich hat mischen lassen, ohne Volumveränderung. Das Product ist jedoch nicht Methylchlorür, sondern besteht aus einem Gemenge gleicher Volumen Salzsäuregas und einem Gas, welches, wenn es eine einfache chemische Verbindung wäre, nach der Formel C_4H_5Cl zusammengesetzt sein würde, von dem aber Frankland vermuthet, dass es ein Gemenge sei von unzersetztem Methyl und einem einfach gechlorten Methyl: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.$. Letzteres Gas erhält man rein, wenn man 2 Vol. trocknes Chlorgas und 1 Vol. Methyl im Dunkeln mischt und dann dem Tageslichte aussetzt. Hierbei bilden sich ohne Volumenveränderung 2 Vol. Salzsäuregas und 1 Vol. jenes einfach gechlorten Methylgases. (Vergleiche Aethylwasserstoff, Verhalten gegen Chlor, Seite 233.)

Methylverbindungen.

Wie die Aethylverbindungen aus dem Aethyloxydhydrat werden auch die des Methyls fast ohne Ausnahme aus dem Methyloxydhydrat gewonnen. In der Natur ist bis jetzt nur eine derselben, nämlich das salicylsaure Methyloxyd, gefunden, woraus der Hauptsache nach das flüchtige Oel der *Gaultheria procumbens* besteht.

Methyloxydhydrat.

Syn.: Methylalkohol, Holzgeist, Holzalkohol, Pyroholzäther. Es wurde zuerst 1812 von Philipps Taylor im Holzessig beobachtet. Seine chemische Natur ist jedoch erst 1835 von Dumas und Peligot erkannt. Es findet sich unter den Producten der trocknen Destillation verschiedener vegetabilischer Substanzen, namentlich des Holzes, und macht den wesentlichen Bestandtheil des rohen Holzgeistes (auch Naphta genannt) aus.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)O.HO$. — Das reine Methyloxydhydrat ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von eigenthümlichem kräftig aromatischen Geruch und brennendem, nicht angenehmem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,818 bei 0° C., 0,807 bei 9° C. und 0,798 bei 20° C.; seine specifische Wärme ist 0,645 zwischen 43 und 23° C. Es siedet bei 65,5° C. (H. Kopp), und zeigt dabei in hohem Grade die Eigenschaft des Stossens, dem indess durch eingelegten Platindraht oder Quecksilber vorgebeugt werden kann. Man hat es durch keinen Kältegrad zum Erstarren bringen können. Seine Dampfdichte beträgt 1,12 (Dumas).

1/2 Vol. Kohlendampf . . .	0,415
2 Vol. Wasserstoff	0,138
1/2 Vol. Sauerstoff	0,554
1 Vol. Methylalkohol . . .	1,107,

oder 1 Vol. Methylalkohol besteht aus 1/2 Vol. Methyloxyd und 1/2 Vol. Wassergas, ohne Condensation verbunden:

1/2 Vol. Methyloxyd	0,795
1/2 Vol. Wasserdampf . . .	0,312
1 Vol. Methyloxydhydrat .	1,107.

Es ist leicht entzündlich und brennt mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme.

Das Methyloxydhydrat findet sich in den sauren wässerigen Producten der trocknen Destillation des Holzes, dem rohen Holzessig, welche davon ohngefähr ein Procent enthalten. Um dasselbe daraus zu gewin-

nen, destillirt man von 100 Thln. rohem Holzessig gegen 10 Thle. ab, mischt das saure gelblich gefärbte Destillat, welches ausser freier Essigsäure noch essigsaures Ammoniak, essigsaures Methyloxyd und eine Menge flüchtiger Oele enthält, mit Aetzkalk, wodurch viel Ammoniak frei wird, destillirt darauf aus dem Wasserbade, und wiederholt diese Operation mit dem erhaltenen Destillat. Das Product dieser zweiten Rectification, welches ohngefähr bei 90° C. siedet, wird mit Schwefelsäure gesättigt, welche das freie Ammoniak bindet und ausserdem Theer daraus abscheidet, und dann einer neuen Rectification im Wasserbade unterworfen. Das Destillat, noch zweimal über ein gleiches Gewicht gebrannten und gepulverten Kalk rectificirt, liefert reines Methyloxydhydrat. Dumas und Peligot, welche obiges Verfahren vorschreiben, wandten 400 Litres rohen Holzessig an, und erhielten daraus ohngefähr 4 Litres reines Methyloxydhydrat.

Bei dieser Reinigung werden Essigsäure und ein Theil der flüchtigen Oele schon bei der ersten Behandlung mit Kalk gebunden. Ausserdem findet eine allmälige Zersetzung des essigsauren Methyloxyds in essigsauren Kalk und Methyloxydhydrat Statt. Der dem Holzgeist am hartnäckigsten folgende Kohlenwasserstoff, das Methol, bleibt bei den wiederholten Destillationen, theils in Folge seines höheren Siedepunkts in den Rückständen, theils wird dasselbe vom Kalk verharzt.

Das reine Methyloxydhydrat muss sich mit Wasser ohne Trübung in allen Verhältnissen mischen, darf sich an der Luft nicht färben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen schwarzen Niederschlag geben, die Farbe der Reactionspapiere nicht verändern, und beim Verdunsten in der Hand keinen terpentinähnlichen Geruch (von Methol) hinterlassen.

Im chemisch reinen Zustande erhält man, nach Wöhler, das Methyloxydhydrat aus dem rohen käuflichen Holzgeist mittelst des oxalsauren Methyloxyds, dessen Krystallisationsfähigkeit die Trennung der Verunreinigungen gestattet. Man vermischt rohen Holzgeist allmälig und unter Vermeidung von Erhitzung mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und destillirt das braune Gemisch in einer tubulirten Retorte über zwei Gewichtstheile saures oxalsaures Kali, nachdem man das Gemisch vor der Destillation etwa 24 Stunden lang hat stehen lassen. Es geht zuerst eine flüchtige brennbare Flüssigkeit über, und dann kommt schon in dem Halse der Retorte erstarrendes oxalsaures Methyloxyd. Man wechselt nun die Vorlage, und setzt die Destillation fort, so lange noch dieser Aether übergeht, den man durch gelindes Erwärmen aus dem Halse der Retorte ausfliessen lässt, zwischen Fliesspapier stark auspresst und über Schwefelsäure oder durch längeres Schmelzen von der geringen Menge anhängender flüchtiger Producte befreit. Man erhält ihn so unmittelbar vollkommen farblos. Die zuerst übergegangene brennbare Flüssigkeit enthält noch ziemlich viel oxalsaures Methyloxyd aufgelöst, welches durch Verdunsten in gelinder Wärme auskrystallisirt.

Um aus diesem oxalsauren Methyloxyd das Methyloxydhydrat zu bereiten, destillirt man es einfach mit Wasser, wobei Oxalsäure frei wird und Methyloxydhydrat mit Wasser übergeht, von dem es durch wiederholte Rectificationen über Aetzkalk befreit werden kann.

Ob beim Vermischen des Methyloxydhydrats mit Wasser, ähnlich wie beim Aethyloxydhydrat, Wärme frei wird, ist nicht angegeben. Dies ist jedoch anzunehmen, da Verdichtung erfolgt, welche bei einer Mischung von 1 At. Methyloxydhydrat und 3 At. Wasser am stärksten ist. Deville hat die specifischen Gewichte verschiedener Gemenge von Methyloxydhydrat und Wasser bei 9° C. ermittelt; seine Resultate finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

Gehalt an Methyloxydhydrat in Gewichtsprocenten.	Specifische Gewichte.
100	0,807
90	0,837
80	0,862
70	0,887
60	0,907
50	0,923
40	0,943
30	0,957
20	0,971
10	0,985
0	1,000

Diese Zahlen stimmen auffallend nahe mit den specifischen Gewichten der entsprechenden Mischungen von Aethyloxydhydrat und Wasser überein, was leicht erklärlich ist, da die specifischen Gewichte des absoluten Aethyloxydhydrats und Methyloxydhydrats nahezu dieselben sind, und auch die Verdichtungen, welche beide beim Vermischen mit Wasser erfahren, kaum merklich verschieden sind. Man kann deshalb auch die Seite 96 gegebene Tabelle über die Volumprocente Alkohol, welche im Weingeist von verschiedenen specifischen Gewichten enthalten sind, ohne Weiteres für die Bestimmung des Volumprocentgehalts von wässerigem Holzgeist an Methyloxydhydrat aus dem beobachteten specifischen Gewichte benutzen.

Das Verhalten des Methyloxydhydrats ist überhaupt dem des Aethyloxydhydrats so ähnlich, dass man für die meisten Zwecke Holzgeist statt des Alkohols anwenden kann. In England, wo der Spiritus in Folge der hohen Besteuerung, mehr als sechsmal so theuer ist wie in Deutschland, hat derselbe bereits eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Auch in Deutschland fängt man an, ihn zu verschiedenen Zwecken, namentlich als Brennmaterial statt des Spiritus zu benutzen. Nur zu geistigen Getränken wird er niemals statt des Alkohols verwandt werden können, da er einen sehr verschiedenen, unangenehmen Geschmack besitzt.

Fast alle Stoffe, welche sich in Alkohol lösen, werden auch vom Holzgeist aufgenommen, so z. B. die Harze, weshalb sich letzterer vortrefflich zur Bereitung von Firnissen eignet; ferner Jod, die Alkalien und verschiedene Salze. In Alkohol unlösliche Salze, wie schwefelsaures und kohlensaures Kali, werden auch vom Holzgeist nicht gelöst.

Mit Chlorcalcium, welches er unter Wärmeentbindung in reichlicher Menge auflöst, bildet er eine krystallinische Verbindung, die sich beim Erkalten der gesättigten, syrupdicken Lösung in langen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln abscheidet, von der Zusammensetzung: $CaCl + 2(C_2H_3O . HO)$ (Kane). Dieselbe zerfliesst an der Luft unter Verdunstung von Holzgeist. Für sich erhitzt, giebt sie erst über 100° C., aber nach voraufgegangener Verdünnung mit Wasser schon bei 100° C. Holzgeist aus. Man kann deshalb diese Verbindung benutzen, um das Methyloxydhydrat von den übrigen Beimengungen im rohen Holzgeist zu trennen. Auch mit zweifach Chlorzinn vereinigt sich der Holzgeist unter Freiwerden von viel Wärme zu einer granatrothen Lösung, die beim Erkalten zu einer aus farblosen Krystallen bestehenden Masse erstarrt.

Chlorcalcium, welches trotz seiner starken Affinität zum Wasser dem Methyloxydhydrat das Hydratwasser bei der Siedetemperatur des letzteren nicht zu entziehen vermag, macht daraus bei 250° C. Methyloxydgas frei. Ueber 300° C. erzeugt es daraus noch andere ölartige Verbindungen. Aehnlich verhält sich Chlorammonium. Ueber 300° C. mit Holzgeist in einer verschlossenen Röhre erhitzt, giebt es zur Bildung von chlorwasserstoffsauren Salzen verschiedener Methylamine Veranlassung.

Gepulverter, wasserfreier Baryt löst sich in wasserfreiem Holzgeist unter Erhitzung in reichlicher Menge auf. Die klare Lösung, im Vacuum verdunstet, lässt dann die Verbindung $BaO + C_2H_3O . HO$ krystallinisch zurück, welche sich an der Luft braun färbt. Durch Erhitzen lässt sich daraus das Methylhydrat nicht wieder unverändert abscheiden. — Auch die Lösungen von Kali- und Natronhydrat in Holzgeist bräunen sich an der Luft schnell.

Verwandlungen des Methyloxydhydrats. Das reine Methyloxydhydrat wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, wenn man es damit in einem lose geschlossenen Gefässe in Berührung lässt. Bringt man es aber mit Platinmohr in ein Luft enthaltendes Gefäss, so wird es allmälig zu Ameisensäure oxydirt. Holzgeist auf Platinmohr getropft, entflammt sogleich und verbrennt vollständig.

Trocknes Chlorgas wirkt, nach Dumas und Peligot, weniger energisch auf Methyloxydhydrat ein, als auf Alkohol. Unter sehr geringer Wärmeentbindung und Salzsäurebildung entstehen zwei chlorhaltige Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit, welche übrigens nicht näher untersucht sind. Bouis hat das Verhalten des Holzgeistes gegen Chlor genauer studirt, doch scheint derselbe kein reines Methyloxydhydrat dazu verwandt zu haben, sondern einen Aceton enthaltenden Holzgeist. Die

von ihm gefundenen chlorhaltigen Producte sind wenigstens ihrer Zusammensetzung nach dem Aceton viel näher verwandt, als dem Holzgeist. Bouis fand, dass der von ihm benutzte Holzgeist trocknes Chlorgas im zerstreuten Lichte rasch absorbirte, sich dabei stark erhitzte und vorübergehend eine rosenrothe Farbe annahm, während Salzsäure und ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas (vielleicht Methylchlorür), mit Kohlensäure gemengt, frei wurden. Nach längerer Einwirkung hatte sich auf dem Boden des Gefässes eine ölartige Schicht abgesetzt, aus der sich nach mehrstündiger Ruhe eine in Nadeln krystallisirende Verbindung abschied, die aber, bei noch länger fortgesetzter Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte oder unter Erhitzung, vollständig wieder verschwanden. Das Endproduct war ein schweres ölartiges Liquidum von der Zusammensetzung $C_6 H_2 Cl_2 O_2$, welches aus der Luft rasch Feuchtigkeit aufnahm und damit fest wurde. — Jene in Nadeln krystallisirende Verbindung war unlöslich in Wasser aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmolz bei 50°, und fing bei 75° C. an zu sieden. Der Siedepunkt stieg jedoch fortwährend, was auf eine Zersetzung schliessen lässt. Bouis fand sie nach der Formel: $C_{10} H_{10} Cl_2 O_4$ zusammengesetzt. Mit Chlor im directen Sonnenlichte zusammengebracht, verwandelte sie sich in eine ölartige, erstickend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark reizte und auf der Haut schmerzhafte Blasen hervorbrachte. Sie bestand aus $C_6 H_2 Cl_4 O_2$. Aus der Luft nahm sie rasch Feuchtigkeit an und bildete damit farblose perlmutterglänzende Krystalle: $C_6 H_2 Cl_4 O_2 + 8 HO$, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösten, bei 35° C. schmolzen, und ohngefähr bei 90° C. siedeten. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verloren sie die 8 Atome Wasser vollständig, und gingen wieder in die ölartige Verbindung $C_6 H_2 Cl_4 O_2$ über. Ob und in wie weit jene chlorhaltigen Producte mit dem Methyloxydhydrat zusammenhängen, bleibt durch fernere Versuche zu entscheiden.

Bei der Destillation des Methyloxydhydrats mit Chlorkalk wird dasselbe, wie der Alkohol, in Formylchlorid (Chloroform) verwandelt: $C_2 H_3 O . HO + 4 Cl = C_2 H Cl_3 + 2 HO + HCl$. Vor allen anderen Substanzen, die Chloroform liefern, möchte der Holzgeist das beste und ergiebigste Material sein zur Bereitung dieses Körpers im Grossen. — Eine Lösung von Kalihydrat in wässerigem Holzgeist mit Jod oder Brom versetzt, bis sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt, liefert Formyljodid und Formylbromid.

Wenn man gleiche Theile Holzgeist und Braunstein mit $1^1/_2$ Thln. Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, in einer Retorte erhitzt, so erfolgt eine heftige Reaction, und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche hauptsächlich aus Methylal, ameisensaurem Methyloxyd, unverändertem Holzgeist, Aldehyd (?) und Ameisensäure besteht. Das Destillat beginnt bei ohngefähr 40° C. zu sieden, der Kochpunkt steigt aber allmälig auf 70° — 80° C. Das Methylal ist in dem zuerst Uebergehenden enthalten, welches daher gesondert aufgefangen, dann

über Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer einer neuen fractionirten Destillation unterworfen wird. Dies wird so oft wiederholt, bis man ein constant bei 42° C. siedendes Product erhält. Dieses, das **Methylal**, ist eine farblose, durchdringend aromatisch riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung: $C_6 H_8 O_4$ (**Malaguti**). Es hat ein specifisches Gewicht von 0,855, siedet bei 42° C., ist in drei Theilen Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, und kann aus der wässerigen Lösung durch Aetzkali oder durch Chlorcalcium wieder abgeschieden werden. Seine Dampfdichte beträgt 2,625.

Die Bildungsweise des Methylals lässt sich einfach so erklären, dass 3 At. Methyloxydhydrat und 2 At. Sauerstoff, 1 At. Methylal und 4 At. Wasser liefern: $3(C_2H_3O.HO) + 2O = (C_6H_8O_4) + 4HO$. Welches die näheren Bestandtheile des Methylals sind, oder überhaupt welcher Körperclasse dasselbe zuzuzählen ist, bleibt noch zu entscheiden. — Salpetersäure sowie eine Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydiren es zu Ameisensäure. Chlor wirkt anfangs langsam darauf ein; nach längerer Zeit erfolgt aber eine lebhafte Reaction, wobei sich immer ein grosser Theil verflüchtigt, und das Methylal ist dann in einen ölartigen Körper verwandelt, der in Berührung mit Wasser allmälig in Kohlensesquichlorid und Ameisensäure zerfällt.

Was man früher mit dem Namen Formal, oder Formomethylal belegte, hat sich später als ein Gemenge von Methylal und ameisensaurem Methyloxyd kundgegeben, wie es bei der obigen Oxydation des Holzgeistes mittelst Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird.

Mässig verdünnte **Salpetersäure** wirkt nur schwach auf Holzgeist ein. Concentrirte Säure bewirkt eine lebhafte Reaction. Unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen wird dasselbe zu Ameisensäure oxydirt, zum Theil auch in salpetersaures Methyloxyd verwandelt. Die meisten unlöslichen Verbindungen, welche man durch Erhitzen von Holzgeist mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erhält, sind nicht wie die aus Alkohol analog bereiteten Körper explosiv, sondern bestehen aus oxalsaurem Silber- und Quecksilberoxyd.

Mit concentrirter **Schwefelsäure** mischt sich der Holzgeist unter starker Wärmeentwickelung und verbindet sich grösstentheils damit zu Methyloxydschwefelsäure, die beim Erhitzen in Methyloxydgas, schwefelsaures Methyloxyd und freie Schwefelsäure zerfällt. Durch weiteres Erhitzen mit viel überschüssiger Schwefelsäure entstehen flüchtige Kohlenwasserstoffe, schweflige Säure und eine im Rückstande bleibende schwarze kohlenreiche Masse. — Wasserfreie Schwefelsäure löst sich im Holzgeist, ebenfalls unter starker Erhitzung, mit rothbrauner Farbe, die Lösung giebt bei der Destillation zuerst unveränderten Holzgeist, dann Methyloxyd und zuletzt, wenn die Temperatur auf etwa 185° C. gestiegen ist, flüchtige Kohlenwasserstoffe nebst schwefliger Säure.

Chlorkohlenoxydgas wird vom Holzgeist unter bedeutender Temperaturerhöhung aufgenommen, wobei sie sich in Chlorwasserstoffsäure und chlorkohlensaures Methyloxyd verwandeln.

Fluorbor wird vom Holzgeist in ziemlicher Menge gelöst, und verwandelt denselben beim Erhitzen in Folge von Wasserentziehung in Methyloxydgas. Fluorsilicium wird nur wenig davon absorbirt.

Wässeriger Holzgeist nimmt Chlorcyangas in reichlicher Menge auf. Wenn er damit gesättigt ist, beginnt plötzlich eine heftige Einwirkung, so dass die Flüssigkeit ins Sieden gelangt. Sie trübt sich dabei und scheidet Chlorammonium ab. Ausserdem wird carbaminsaures Methyloxyd erzeugt, welches gelöst bleibt: $C_2H_3O . HO + C_2NCl + 2HO = C_2H_3O . \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix} \right. + HCl$.

Natronkalk oder Kalikalk, wenn man ihn mit Holzgeist mengt und gelinde erhitzt, entbindet daraus viel Wasserstoff, und im Rückstande bleibt ameisensaures Natron: $C_2H_3O . HO + NaO . HO = NaO . C_2HO_3 + 4H$. Kalihydrat allein zerlegt den Holzgeist unter gleichen Verhältnissen in Wasserstoff und Oxalsäure: $C_2H_3O . HO + KO . HO = KO . C_2O_3 + 5H$.

Kalium und Natrium lösen sich im Holzgeist unter Wasserstoffentwickelung und geben damit Methyloxyd-Kali oder -Natron.

Gegen den galvanischen Strom verhält sich der Holzgeist ähnlich wie der Alkohol.

Anhang.

Der käufliche Holzgeist ist wie schon oben bemerkt, ein Gemenge von Methyloxydhydrat mit verschiedenen anderen Körpern, essigsaurem Methyloxyd, Aceton, Lignon, und verschiedenen brenzlichen Oelen.

Mit dem Namen Lignon, auch Xylit und Formosal, hat man eine leicht bewegliche, angenehm ätherartig riechende flüchtige Flüssigkeit belegt, welche bei etwa 60° C. siedet, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar ist, und mit rothgelber nicht russender Flamme brennt. Seine Zusammensetzung wie sein chemisches Verhalten sind sehr wenig gekannt, und es ist mehr als wahrscheinlich, dass das, was man Lignon genannt hat, aus einem Gemenge verschiedener Körper, darunter vielleicht Aceton, besteht. Von verschiedenen Chemikern sind dafür die Formeln: $C_4H_5O_2$; $C_6H_7O_3$; $C_{10}H_{10}O_4$ und $C_{12}H_{12}O_5$ vorgeschlagen. Das Lignon, welches in einzelnen Sorten des käuflichen Holzgeistes so vorwalten soll, dass dieselben zum grössten Theile daraus bestehen, ist von Weidmann und Schweitzer auf folgende Weise daraus abgeschieden: Man sättigt den käuflichen Holzgeist mit Chlorcalcium, destillirt die Masse aus dem Wasserbade, und wiederholt diese Operation mit dem Destillate noch einige Mal, um das Methyloxydhydrat zu entfernen, welches vom Chlorcalcium zurückgehalten wird. Man destillirt her-

nach die Flüssigkeit für sich so lange, bis das Uebergehende anfängt sich mit Wasser zu trüben (durch den Gehalt an brenzlichen Oelen), und mengt dann das Destillat mit fein gepulvertem Chlorcalcium, mit dem es eine aufgequollene Masse nebst einer Flüssigkeit bildet, welche die fremden Beimengungen des Lignons enthält. Nach einigen Tagen lässt man auf einem Trichter das Flüssige ablaufen und destillirt den festen Rückstand im Wasserbade, worauf reines Lignon übergeht. Für dieses Lignon, welches also ebensowohl wie das Methyloxydhydrat sich mit Chlorcalcium zu einer festen Verbindung vereinigt, nehmen Weidmann und Schweitzer die Formel: $C_{12}H_{12}O_5$ an. Nach denselben muss dieses Lignon, wenn es rein und namentlich frei von Methyloxydhydrat ist, auf Zusatz von Kalihydrat sogleich weisse glänzende Blättchen eines besonderen Kalisalzes abscheiden. Auch darf es sich dabei nicht bräunen.

Mit den Namen Methol, angeblich C_4H_3; Xylitöl, angeblich $C_{12}H_9O$; Xylitharz, angeblich $C_{24}H_{18}O_3$; Xylitnaphta, angeblich $C_{12}H_{12}O_3$; Mesit, angeblich $C_6H_6O_2$; Mesiten, angeblich $C_6H_6O_3$, sind verschiedene sehr mangelhaft untersuchte Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Lignon belegt, wahrscheinlich auch, wie das Lignon selbst, Gemenge differenter Substanzen. Einige derselben sollen auch im rohen Holzgeist vorkommen.

Methyloxyd.

Syn. Methyläther, Holzäther, Methylenhydrat.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)O$. Es ist isomer dem Aethyloxydhydrat: $C_4H_6O_2$, mit welchem es auch in Dampfform das gleiche specifische Gewicht hat.

Es ist ein farbloses, angenehm ätherartig riechendes Gas, welches, bis — 16° C. abgekühlt, seinen Aggregatzustand nicht ändert. Wasser absorbirt es in beträchtlicher Menge, bei + 18° C. etwa das 37fache seines Volumens, und erhält dadurch einen ätherischen Geruch und pfefferartigen Geschmack. Alkohol und Holzgeist nehmen noch mehr davon auf. Auch gewöhnliche Schwefelsäure absorbirt es in reichlicher Menge, lässt es aber beim nachherigen Vermischen mit Wasser zum grössten Theile wieder fahren.

Sein specifisches Gewicht beträgt 1,617 (Dumas und Peligot). Es enthält 1 Vol. Methyl und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. condensirt:

1 Vol. Methyl	1,037
$^1/_2$ Vol. Sauerstoff	0,554
1 Vol. Methyloxydgas . .	1,591.

Es brennt mit schwach leuchtender Flamme, ähnlich wie Alkohol. Zur vollständigen Verbrennung bedarf es 3 Vol. Sauerstoff, die damit ausser Wasser 2 Vol. Kohlensäure erzeugen.

Die Darstellung des Methyloxyds aus Holzgeist ist der des Aethers aus Alkohol analog. Man erhält es durch Destillation eines Gemisches

aus 1 Thl. Methyloxydhydrat und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die Mischung färbt sich beim Erhitzen braun und zuletzt schwarz, ohne jedoch stark zu schäumen. Das während dem entweichende Gas enthält ausser Methyloxyd noch Kohlensäure und schweflige Säure, von denen man ersteres durch eingebrachte Stücke von Kalihydrat befreien kann. Da es von Wasser in grosser Menge absorbirt wird, muss es über Quecksilber aufgefangen werden. Nach Kane leitet man das Gas, um jene Beimengungen zu entfernen, zuerst durch Kalkmilch und dann in kaltes frisch ausgekochtes Wasser. Wenn man letzteres, nachdem es mit Methyloxydgas gesättigt ist, erhitzt, so entweicht das aufgelöste Gas wieder und ist dann völlig rein. Um es von dem darin abgedunsteten Wassergas zu befreien, lässt man es noch durch eine Chlorcalciumröhre gehen. — Die obige Bildungsweise des Methyloxyds beruht entweder einfach auf einer blossen Wasserentziehung des Methyloxydhydrats durch Schwefelsäure, oder es entsteht, was wahrscheinlicher ist, zuerst Methyloxydschwefelsäure, die dann beim stärkeren Erhitzen in freies Methyloxyd und Schwefelsäurehydrat zerfällt (vergl. den Aetherbildungsprocess S. 106).

Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von neutralem bernsteinsauren Kali durch 4 Bunsen'sche Elemente habe ich beobachtet, dass am + Pol ein Gemenge von Methyloxydgas und Kohlensäure entbunden wird, welches nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge chemisch reines Methyloxyd hinterlässt.

Verwandlungen des Methyloxyds. Schwach erhitzter Kalikalk oxydirt das Methyloxyd, wenn man es in langsamem Strome über jenen leitet, unter Wasserstoffentwickelung zunächst in Ameisensäure: durch stärkeres Erhitzen erleidet das gebildete ameisensaure Kali abermals unter Entbindung von Wasserstoff eine weitere Zersetzung in kohlensaures Salz: $C_2H_3O + KO.2HO = KO.C_2HO_3 + 4H$ und $KO.C_2HO_3 + KO.HO = 2(KO.CO_2) + 2H$.

Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt das Methyloxyd und verbindet sich damit direct zu schwefelsaurem Methyloxyd.

Chlorgas, wenn man es sorgfältig mit reinem Methylgas mischt, wirkt so energisch darauf ein, dass leicht eine Entzündung und Explosion erfolgt. Um diesem vorzubeugen, leitet man, nach Regnault, die beiden vollkommen getrockneten Gase bei zerstreutem Licht in einen mit Luft gefüllten grossen Ballon, wie er S. 185 abgebildet ist, und zwar so, dass die Mündungen der beiden Gasleitungsröhren möglichst weit von einander abstehen, damit die Gase in (mit Luft) verdünntem Zustande sich mengen. Es dauert dann längere Zeit, oft eine Stunde, ehe eine sichtbare Reaction erfolgt, d. h. ehe sich die Wände des Ballons mit einer dünnen Schicht einer tropfbaren Flüssigkeit bekleiden und Salzsäuredämpfe auftreten. Von diesem Moment an ist Sorge zu tragen, dass das Methyloxydgas im Ueberschuss zuströmt. Ueberhaupt dürfen beide Gase nur langsam in den Ballon eintreten. Ist der Process einmal eingeleitet,

so geht er bei Beobachtung jener Vorsichtsmaassregeln, unter reichlicher Entbindung von Salzsäuredämpfen, ruhig weiter von Statten, während das gebildete flüssige Product in das unterstehende Gefäss abtropft.

Dieses Liquidum hat die Zusammensetzung C_2H_2ClO, und kann demnach als Methyloxyd betrachtet werden, worin ein Wasserstoffatom durch Chlor vertreten ist: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}O$. Nach Analogie des durch Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd zuerst entstehenden sogenannten Halbchloräthers (s. S. 114) könnte man es vielleicht auch als die Chlorwasserstoffsäureverbindung von dem freilich noch unbekannten Formyloxyd, nämlich als: $H^\frown C_2, O . HCl$ ansehen. Sein chemisches Verhalten ist noch zu wenig bekannt, um daraus auf seine Constitution einen Schluss zu ziehen.

Es ist in reinem Zustande farblos, dünnflüssig, besitzt einen starken, dem Chlorkohlenoxyd ähnlichen Geruch, und reizt die Augen zu Thränen. Sein Siedepunkt liegt ziemlich hoch, nämlich bei 105° C., bei welcher Temperatur es unverändert überdestillirt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 20° C. 1,315, seine Dampfdichte ohngefähr 4,0. Es raucht an feuchter Luft und wird von Wasser langsam aufgelöst, welches dadurch sauer wird. — Setzt man diesen Körper in einer mit trocknem Chlorgas gefüllten Flasche dem zerstreuten Tageslichte aus (directes Sonnenlicht bewirkt leicht eine Entzündung), so wird abermals ein Atom Wasserstoff durch Chlor ausgetauscht. Das dem vorigen sehr ähnliche Product hat die Zusammensetzung C_2HCl_2O und könnte demnach als zweifach gechlortes Methyloxyd betrachtet werden. Wahrscheinlich gehört es aber der Formylreihe an und ist Formyloxybichlorid: $H^\frown C_2, (OCl_2)$. Seine Eigenschaften sollen später unter den Formylverbindungen beschrieben werden; es sei hier nur bemerkt, dass demselben durch Chlorgas, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, auch das letzte Wasserstoffatom entzogen werden kann, indem dann das sogenannte dreifach gechlorte Methyloxyd entsteht, welches aber noch weniger wie die vorige Verbindung der Methylreihe angehört.

Verbindungen des Methyloxyds.

Von den zahlreichen Verbindungen, welche die Sauerstoffsäuren mit dem Methyloxyd eingehen, und in denen dieses die Rolle eines basischen Oxyds spielt, ist bis jetzt nur eine direct hervorgebracht worden, nämlich das schwefelsaure Methyloxyd. Jene besitzen eine überraschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethyloxydverbindungen, und sind wie diese meist indifferente, flüchtige, mit Wasser nicht mischbare Substanzen. — Von der Verbindung des Methyloxyds mit Wasser, dem Methyloxydhydrat, ist anzunehmen, dass darin ersteres dem Wasser gegenüber sich mehr wie eine schwache Säure verhalte. Unzweifelhaft ist dies bei dem Methyloxyd-Kali, $KO . C_2H_3O$, und Methyloxyd-

Natron, $NaO . C_2H_3O$, der Fall, welche sich durch Behandlung von reinem Methyloxydhydrat unter Wasserstoffentwickelung bilden. Wenn man durch langsames Eintragen der Metallkugel und durch Abkühlung von aussen Sorge trägt, dass sich die Masse nicht zu sehr erhitzt, so erhält man farblose Lösungen, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Die Eigenschaften dieser Körper sind noch weniger genau geprüft, als die der entsprechenden Aethylverbindungen.

So wenig das Methyloxyd fähig ist, sich direct mit Wasser zu Methyloxydhydrat zu vereinigen, eben so wenig geht es unmittelbar eine Verbindung mit Aethyloxyd ein. Man erhält letztere jedoch leicht, wenn beide im *status nascens* zusammentreffen.

Methyloxyd-Aethyloxyd.

Syn. Methyl-Aethylat oder Aethyl-Methylat; Vinomethilide; Threecarbon ether. — Von Williamson 1850 entdeckt, aber sehr unvollständig beschrieben. Zusammensetzung: $C_2H_3O . C_4H_5O$.

Es ist eine sehr flüchtige, bei mittlerer Lufttemperatur gasförmige Aetherart, welche schon bei + 11° C. siedet. Es besitzt einen eigenthümlich ätherartigen Geruch, jedoch sehr verschieden von dem des Aethyloxyds, und ist, wie dieses, in Wasser nur wenig löslich. Durch die Alkalimetalle erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Seine Dampfdichte beträgt 2,158 (Williamson) und es enthält demnach $^1/_2$ Vol. Methyloxyd und $^1/_2$ Vol. Aethyloxyd, ohne Condensation zu 1 Volumen verbunden:

$^1/_2$ Vol. Methyloxyd	0,796
$^1/_2$ Vol. Aethyloxyd	1,279
1 Vol. Methyloxyd-Aethyloxyd . .	2,075.

Das Methyloxyd-Aethyloxyd bildet sich durch wechselseitige Zersetzung von Methyloxyd-Natron und Aethyljodür, unter Abscheidung von Jodnatrium: $NO . C_2H_3O + (C_4H_5)J = C_2H_3O . C_4H_5O + NaJ$, oder auch aus Aethyloxyd-Natron und Methyljodür. Man mischt in einer Retorte Methyloxyd-Natron (auf dieselbe Weise bereitet, wie S. 115 vom Aethyloxyd-Kali angegeben) mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge Aethyljodür. Beim gelinden Erhitzen findet obige Zersetzung Statt, und das sehr flüchtige Methyloxyd-Aethyloxyd, noch mit etwas Methyloxydhydrat und Aethyljodür verunreinigt, geht durch einen mit Wasser von 0° C. gefüllten Kühlapparat in die Vorlage über, welche mit einer starken Kältemischung umgeben sein muss. Um jene Beimengungen zu entfernen, versetzt man das Destillat mit Kalium und erwärmt, wobei der Apparat so eingerichtet sein muss, dass die sich verflüchtigenden Producte, condensirt, immer wieder zurückfliessen. Das Kalium verwandelt sich mit dem Methyloxydhydrat in Methyloxyd-Kali, welches zum Theil mit dem vorhandenen Jodäthyl sich wieder in der oben angegebenen Weise zerlegt. Erst wenn diese Einwirkung voll-

ständig beendigt ist, destillirt man das Methyloxyd-Aethyloxyd von den nicht flüchtigen Producten in eine auf — 16° C. abgekühlte Vorlage ab, die alsdann am besten sogleich hermetisch verschlossen wird.

Nach Chancel gewinnt man dieselbe Verbindung durch trockne Destillation von entwässertem methyloxyd-schwefelsauren Kali mit Aethyloxyd-Kali: $(KO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3) + (KO . C_4H_5O) = (C_2H_3O . C_4H_5O) + 2(KO . SO_3)$. — Das Ergebniss der Versuche, welche Williamson über die Wirkung der Schwefelsäure auf eine Mischung von Aethyloxydhydrat und Amyloxydhydrat angestellt hat (s. Aethyloxyd-Amyloxyd), lässt vermuthen, dass das Methyloxyd-Aethyloxyd sich auch durch Destillation des Gemenges von Aethyloxydhydrat und Methyloxydhydrat mit Schwefelsäure bildet.

Schwefelsaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . SO_3$. — Es ist ein farbloser, ölartiger, mit Wasser nicht mischbarer Körper von knoblauchartigem Geruch, hat bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 1,324, siedet bei 188° C. und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte beträgt 4,565 (Dumas und Peligot).

Man erhält diesen Aether unmittelbar durch Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure und Methyloxydgas, welches davon absorbirt wird, oder besser durch Destillation einer Mischung von 1 Thl. Holzgeist und 8 — 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Sobald das Sieden beginnt, geht das schwefelsaure Methyloxyd als schwere ölige Flüssigkeit, gemengt mit einem dünnflüssigeren Liquidum, in die Vorlage über. Die saure Mischung muss fortwährend in gelindem Sieden erhalten werden; man kann dann die Destillation gegen das Ende stärker treiben, ohne dass Aufblähen stattfindet. Die Menge des im Verlauf der Destillation übergegangenen schwefelsauren Aethyloxyds ist der des angewandten Holzgeistes ohngefähr gleich. Von der mit ihm zugleich übergegangenen Flüssigkeit kann man es durch Abgiessen trennen, und reinigt es dann weiter durch Schütteln zuerst mit wenig Wasser, sonach mit Chlorcalcium und zuletzt durch wiederholte Rectification über wasserfreien Baryt, um die Beimengungen von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Wasser und Holzgeist zu entfernen. Es ist zweckmässig, das Product noch einige Zeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkali zu stellen, damit die letzten Spuren von schwefliger Säure und Holzgeist daraus verdunsten.

Es ist bemerkenswerth, dass der wasserfreie Baryt das schwefelsaure Methyloxyd selbst bei der Siedetemperatur desselben nicht verändert, während wasserhaltiger Baryt und wässerige Kalilauge es unter Wärmeentwickelung schnell in methyloxydschwefelsaures Salz und Holzgeist zersetzen. Die nämliche Umwandlung bewirkt siedendes Wasser. Von kaltem Wasser wird es nur langsam angegriffen. Ammoniakgas wird vom schwefelsauren Methyloxyd unter starker Erhitzung absorbirt, auch

mit flüssigem Ammoniak erhitzt es sich aufs Heftigste, und verwandelt sich damit in ein im Wasser lösliches Salz, welches beim Abdampfen im Vacuum in sehr schönen, breiten, durchsichtigen Blättern anschiesst. Dieselben sind äusserst zerfliesslich. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. Vielleicht ist es aminschwefelsaures Methyloxyd: $C_2H_3O . \left\{ \begin{matrix} SO_2, H_2N \\ SO_3 \end{matrix} \right.$, (Sulfomethylan).

Mit Hülfe des schwefelsauren Methyloxyds lassen sich viele andere analog zusammengesetzte flüchtige Methyläther mit Leichtigkeit darstellen. Man braucht es nur mit Chlornatrium, Fluorkalium, Cyanquecksilber oder benzoësaurem Kali u. s. w. in einer Retorte zu erhitzen, um Methylchlorür, -fluorür, -cyanür oder benzoësaures Methyloxyd zu erhalten.

Methyloxydschwefelsäure.

Syn. Schwefelmethylensäure, saures schwefelsaures Methylen. Zusammensetzung: $HO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3$. — Diese Doppelverbindung von schwefelsaurem Methyloxyd und Schwefelsäurehydrat, dessen Hydratwasser sich leicht durch stärkere Basen austauschen lässt, ist der Aethyloxydschwefelsäure vollkommen analog zusammengesetzt. Auch hinsichtlich ihrer Bildungsweise, sowie in ihrem chemischen Verhalten stimmt sie mit jener sehr nahe überein.

Sie bildet sich beim Vermischen von 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei starke Erhitzung stattfindet. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt dann obige Säure zuweilen aus. Um sie rein zu erhalten, neutralisirt man die zuvor mit Wasser verdünnte Mischung am besten mit kohlensaurem Baryt, concentrirt die vom gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Salzlösung, methyloxydschwefelsauren Baryt, durch Abdampfen, und versetzt dieselbe hernach mit so viel verdünnter Schwefelsäure, als diese noch eine Trübung von schwefelsaurem Baryt hervorbringt. Die davon abfiltrirte saure Flüssigkeit, welche nun die freie Methyloxydschwefelsäure enthält, muss im Vacuum über Schwefelsäure weiter concentrirt werden. Wenn dieselbe Syrupconsistenz erlangt hat, krystallisirt jene Säure in Nadeln heraus.

Sie schmeckt und reagirt stark sauer, ist im Wasser sehr leicht löslich, weniger leicht in Alkohol. Sie ist äusserst leicht veränderlich und zersetzt sich im luftleeren Raume schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Entbindung von schwefliger Säure. Mit allen Basen bildet sie lösliche Salze, deren wässerige Lösungen, gleich wie die der äthyloxydschwefelsauren Salze, Siedhitze ohne Zersetzung (in schwefelsaures Salz und Holzgeist) nicht vertragen. Man erhält sie am leichtesten durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Metalloxyden.

Methyloxydschwefelsaures Kali, $KO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3 + HO$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung nach dem Verdunsten in rhomboëdrischen, leicht zerfliesslichen Tafeln, die andererseits ihr Krystall-

wasser leicht, schon beim Trocknen über Schwefelsäure, verlieren. Man erhält dies Salz durch doppelte Zersetzung einer wässerigen Lösung von methyloxydschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali, und durch Abdampfen der Salzlösung bei gelinder Wärme. Man kann auch die durch Vermischen von Holzgeist und Schwefelsäure entstehende rohe Methyloxydschwefelsäure mit kohlensaurem Kalk neutralisiren, und hernach aus der abfiltrirten Lösung den Kalk mittelst kohlensauren Kalis ausfällen. Wenn die filtrirte Lösung des Kalisalzes einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali enthält, so kann man sie, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, bei einer der Siedhitze nahen Temperatur zur Krystallisation abdampfen.

Methyloxydschwefelsaurer Baryt: $BaO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3 + 2 HO$. Die Darstellung dieses Salzes ist schon vorhin S. 250 beschrieben. Wird die wässerige Lösung desselben zuerst im Wasserbade abgedampft und hernach über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt es in grossen, farblosen, vierseitigen Tafeln, die im Vacuum leicht ihr Krystallwasser verlieren und schon an der Luft verwittern. Es besitzt einen kühlenden Geschmack, decrepitirt beim Erhitzen und zerlegt sich beim stärkeren Erhitzen in schwefelsauren Baryt, freie schweflige Säure, schwefelsaures Methyloxyd und ein brennbares Gas.

Methyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3$, krystallisirt ohne Wasser in Octaëdern, die an der Luft leicht zerfliessen.

Methyloxydschwefelsaures Bleioxyd: $PbO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3 + HO$ (oder 2 HO). Wird am besten durch Neutralisation der rohen zuvor verdünnten Methyloxydschwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten. Es krystallisirt beim gelinden Abdampfen, zuletzt über Schwefelsäure, bald in langen, rechtwinkligen, leicht zerfliessenden Prismen, welche 1 At. Krystallwasser enthalten, bald in vierseitigen Tafeln mit 2 At. Krystallwasser.

Methyloxydschwefelsaures Uranyloxyd, $(U_2O_2)O . SO_3 + C_2H_3O . SO_3 + HO$, erhält man durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Uranyloxyd, und Verdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure. Es scheidet sich nach längerer Zeit in sehr leicht zerfliesslichen Krystallen aus.

Mit dem Namen Isomethionsäure hat Dumas eine Säure belegt, welche er durch Sättigen von wasserfreier Schwefelsäure mit Holzgeistdampf erhielt, und deren Barytsalz eine andere Krystallform besass, als der methyloxydschwefelsaure Baryt, mit dem jenes übrigens gleiche Zusammensetzung hat. Ob beide wirklich verschiedene Säuren sind, wie die Aethyloxydschwefelsäure und die isomere Isäthionsäure, oder ob der methyloxydschwefelsaure Baryt, wie das Bleisalz, in verschiedenen Formen und vielleicht mit verschiedenem Wassergehalte krystallisirt, ist ungewiss.

Schwefligsaures Methyloxyd ist noch unbekannt.

Salpetersaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O.NO_5$. — Es ist ein farbloses Liquidum von schwach ätherischem Geruch, mit Wasser wenig mischbar, aber in Alkohol und Holzgeist leicht löslich. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,182 bei 20° C., das seines Dampfes 2,64 (Dumas und Peligot). Es siedet bei 66° C., ohne sich zu zersetzen; wenn man aber den Dampf desselben bis ohngefähr auf 150° C. erhitzt, so erfolgt eine heftige Explosion. Auch die Flüssigkeit detonirt schwach beim Entzünden und brennt mit gelber Flamme. Alkoholische Kalilauge zersetzt diesen Aether beim Erwärmen in salpetersaures Kali, welches auskrystallisirt, und Holzgeist.

Man erhält das salpetersaure Methyloxyd am besten durch Behandlung von Salpeter mit einer Mischung von Schwefelsäure und Holzgeist in einer grossen Retorte, deren Hals in einer tubulirten Vorlage luftdicht eingekittet ist. Letztere communicirt mit einem, Salzwasser enthaltenden und durch eine Kältemischung von aussen abgekühlten Gefässe, aus welchem die nicht condensirbaren gasförmigen Producte weiter, am besten in einen gut ziehenden Schornstein abgeleitet werden. Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, bringt man in die Retorte durch den Tubulus etwa 50 Grm. gepulverten Salpeter und hierauf eine unmittelbar vorher gemachte (also noch warme) Mischung von 100 Grm. Schwefelsäure und 50 Grm. Holzgeist. Es tritt sogleich eine lebhafte Reaction ein, die sich ohne weiteres Erwärmen von selbst beendigt. Unter beständigem Sieden der Mischung geht eine schwere ätherartige Flüssigkeit, nur wenig von rothen Dämpfen begleitet, über, und sammelt sich theils in der Vorlage, theils in dem zweiten kalt gehaltenen Gefässe an. Nach beendeter Zersetzung giesst man den Inhalt der Vorlage zu dem in der Salzwasser enthaltenden Flasche, auf deren Boden sich dann das salpetersaure Methyloxyd als dicke ölartige Schicht ansammelt. Nachdem die darüber stehende wässerige Flüssigkeit durch Abgiessen davon getrennt ist, wird jenes zur weiteren Reinigung von Wasser und Säure zunächst wiederholt über ein Gemisch von Chlorcalcium und Bleioxyd aus dem Wasserbade abdestillirt. Man erhält so ohngefähr 50 Grm. der Verbindung, die jedoch noch nicht ganz rein ist, was schon daraus erhellt, dass die Siedetemperatur bei der Destillation von 60° C. allmälig auf 66° C. steigt. Das bei 66° C. siedende Product ist das reine salpetersaure Methyloxyd; es macht den grösseren Theil des Gemenges aus. Was zwischen den bezeichneten Temperaturgrenzen übergeht, riecht deutlich nach Blausäure und enthält vielleicht ameisensaures Methyloxyd.

Es gelingt nicht, das salpetersaure Methyloxyd durch Behandlung von Methyloxydhydrat mit Salpetersäure darzustellen, da diese zu heftig einwirkt und vorzugsweise Ameisensäure erzeugt.

Salpetrigsaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O.NO_3$. — Von **Strecker** entdeckt. Dieser Aether ist ein Gas, welches sich durch starke Kälte zu einer bei — 12° C. siedenden farblosen Flüssigkeit verdichtet. Er besitzt einen dem salpetrigsauren Aethyloxyd ähnlichen Geruch und brennt mit grünlicher fahler Flamme. Sein specifisches Gewicht im flüssigen Zustande beträgt gegen 0,991. — Mit alkoholischer Kalilauge zerlegt er sich in salpetrigsaures Kali und Methyloxydhydrat.

Das salpetrigsaure Methyloxyd bildet sich leicht durch Behandlung von Holzgeist mit Salpetersäure, unter Zusatz von metallischem Kupfer oder arseniger Säure. Man lässt die weniger flüchtigen Producte zuerst in einer von aussen auf 0° C. abgekühlten tubulirten Vorlage sich verdichten, leitet dann das gasförmige salpetrigsaure Methyloxyd aus dieser weiter zuerst durch Kalilauge, dann durch Eisenvitriol und durch eine Chlorcalciumröhre. Das so gereinigte und getrocknete Gas gelangt zuletzt in eine Uförmig gebogene Röhre, welche von aussen auf — 30° bis — 40° C. abgekühlt ist, und worin es sich leicht zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Jene Verbindung findet sich auch unter den gasförmigen Oxydationsproducten des Brucins mittelst Salpetersäure (**Strecker**).

Borsaures Methyloxyd.

Man kennt bis jetzt zwei Verbindungen der Borsäure mit Methyloxyd, nämlich ein basisches und ein saures borsaures Methyloxyd. Der neutrale Aether ist noch nicht hervorgebracht.

Basisch-borsaures Methyloxyd, $3\,C_2H_3O.BO_3$, von **Ebelmen** und **Bouquet** entdeckt, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, dem des Holzgeistes etwas ähnlichem Geruch. Es siedet bei 72° C., sein specifisches Gewicht beträgt 0,955, das seines Dampfes 3,66. Es ist entzündlich und verbrennt mit grüner Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Mit Wasser in Berührung, zersetzt es sich in Holzgeist und wässerige Borsäure.

Seine Bildungsweise ist der des ähnlich zusammengesetzten borsauren Aethyloxyds gleich (vergl. S. 154). Es entsteht nämlich durch Einwirkung von Borchlorid auf wasserfreies Methyloxydhydrat. Das rohe Product, welches sich dabei auf dem braungefärbten Gemisch von Salzsäure und Holzgeist ansammelt, wird decantirt und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man die Vorlage wechselt, sobald der Siedepunkt constant geworden ist. Durch wiederholte Rectification wird der Aether leicht von constantem Siedepunkte (72° C.) und frei von Salzsäure erhalten.

Zweifach borsaures Methyloxyd, $C_2H_3O.2\,BO_3$, ist von **Ebel**

men entdeckt. Es ist eine glasartige Masse, in gelinder Wärme weich und fadenziehend, dem zweifach borsauren Aethyloxyd sehr ähnlich. Es verbrennt mit schöner grüner Flamme und zersetzt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung in Holzgeist und Borsäure.

Diese Verbindung entsteht durch Behandlung von entwässerter Borsäure mit absolutem Holzgeist. Man übergiesst in einer Retorte verglaste, fein gepulverte Borsäure mit eben so viel wasserfreiem Holzgeist und erhitzt die schon von selbst sich stark erwärmende Mischung auf 100° bis 110° C., während man die kleine Menge Flüssigkeit, welche in die Vorlage übergeht, einige Male zurückgiesst, bis zuletzt die Temperatur der erhitzten Masse auf 110° C. gestiegen ist. Man lässt erkalten, wobei dieselbe fest wird, zerstösst und digerirt sie 24 Stunden lang mit wasserfreiem Aether. Die abgegossene Flüssigkeit, welche das zweifach borsaure Methyloxyd in ätherischer Lösung enthält, wird destillirt und, um den Aether völlig auszutreiben, bis gegen 200° C. erhitzt. Der Rückstand ist, nach Ebelmen, zweifach borsaures Methyloxyd.

Kohlensaures Methyloxyd.

Diese Aetherart ist im freien Zustande noch unbekannt, aber in Verbindung mit kohlensaurem Aethyloxyd ist sie vor Kurzem von Chancel dargestellt.

Kohlensaures Methyloxyd-Aethyloxyd, $C_2H_3O.CO_2 + C_4H_5O.CO_2$, ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, dem neutralen kohlensauren Aethyloxyd sehr ähnlich. Es besitzt jedoch eine grössere Dichte und hat auch einen niedereren Siedepunkt als jenes.

Diese Doppelverbindung entsteht durch gelindes Erhitzen einer Mischung von trocknem äthyloxydkohlensauren Kali und entwässertem methyloxydschwefelsaurem Kali: $(KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + (KO.SO_3 + C_2H_3O.SO_3) = (C_2H_3O.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + 2(KO.SO_3)$.

Man könnte dieselbe, ihrer Zusammensetzung nach, auch zu den äthyloxydkohlensauren Salzen zählen (s. S. 168), nämlich als äthyloxydkohlensaures Methyloxyd betrachten. Mit demselben Rechte würde man sie übrigens auch methyloxydkohlensaures Aethyloxyd nennen können. Das kohlensaure Methyloxyd bildet nämlich, analog dem kohlensauren Aethyloxyd mit anderen kohlensauren Salzen, Doppelverbindungen:

Methyloxydkohlensaure Salze, welche eben so unbeständig zu sein scheinen, wie die äthyloxydkohlensauren Metalloxyde. Bis jetzt ist von denselben nur der

methyloxydkohlensaure Baryt, $BaO.CO_2 + C_2H_3O.CO_2$, genauer bekannt. Derselbe bildet sich, nach Dumas und Peligot, wenn man eine Lösung von wasserfreiem Baryt in wasserfreiem Holzgeist mit trockner Kohlensäure sättigt, und scheidet sich dabei in feinen, perlmutterglänzenden Schuppen aus, die sowohl in Holzgeist wie in Alkohol unlöslich sind und daher durch Waschen mit Holzgeist leicht gereinigt

werden können. In kaltem Wasser löst es sich leicht, doch trübt sich die Lösung bald in Folge beginnender Zersetzung durch sich ausscheidenden kohlensauren Baryt, während die andere Hälfte der Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Die Lösung enthält hernach Methyloxydhydrat. Diese Metamorphose erfolgt augenblicklich durch Behandlung des Salzes mit kochendem Wasser, wie sie überhaupt durch Wärme sehr beschleunigt wird. — Beim Erhitzen des trocknen Salzes entwickeln sich brennbare Gase (Methyloxyd?) nebst Kohlensäure, und kohlensaurer Baryt bleibt zurück.

Das auf analoge Weise bereitete Kalisalz soll grössere Beständigkeit besitzen, als das äthyloxydkohlensaure Kali. Die Methyloxydkohlensäure selbst scheint im freien Zustande nicht existiren zu können.

Chlorkohlensaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . \left\{ \begin{matrix} COCl \\ CO_2 \end{matrix} \right.$ — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, schwerer als Wasser und sehr flüchtig, entzündlich und mit grüner Flamme verbrennend.

Seine Bildungsweise ist der des chlorkohlensauren Aethyloxyds (s. S. 165) ganz gleich, wenn man statt Alkohol Methyloxydhydrat anwendet. — Es entsteht ebenfalls durch Behandlung des Perchlorameisenäthers mit Methyloxydhydrat neben trichloressigsaurem Methyloxyd und Salzsäure nach der S. 165 gegebenen Gleichung. — Ueber sein Verhalten gegen Ammoniak siehe die folgende Verbindung.

Carbaminsaures Methyloxyd.

Syn. Urethylan Methylurethan. Von Dumas und Peligot entdeckt; von Echevarria genauer untersucht.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix} \right.$ — Das carbaminsaure Methyloxyd ist eine der wenigen festen Aetherarten, und leicht in klaren, farblosen verlängerten Tafeln krystallisirbar, die sich aus einem schiefen rhombischen Prisma mit sehr verlängerten Endflächen ableiten. Die Krystalle sind nicht zerfliesslich, leicht in Wasser, weniger in Alkohol, noch weniger in Aether löslich (100 Thle. Wasser von 11° C. lösen 217 Thle. der Verbindung; 100 Thle. Alkohol von 15° C. 73 Thle.). Sie schmelzen zwischen 52° und 55° C. Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Substanz liegt, wenn dieselbe vollkommen trocken ist, bei 52°, die geringste Menge Feuchtigkeit erniedrigt ihn bis 50° C. Sie siedet bei 177° C. und destillirt unverändert über. Die Dampfdichte beträgt 2,62 (Echevarria).

Mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure zerlegt das carbaminsaure Methyloxyd beim Erwärmen in Kohlensäure, Holzgeist

und schwefelsaures Ammoniumoxyd. Concentrirte Schwefelsäure verhält sich ähnlich, doch wirkt sie gleich weiter zersetzend auf den Holzgeist ein; die Flüssigkeit schwärzt sich und es entweicht schweflige Säure mit brennbaren Gasen. — Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt die Verbindung ebenfalls in Holzgeist, Ammoniak und Kohlensäure, die mit dem Kali vereinigt bleibt.

Das carbaminsaure Methyloxyd bildet sich, nach Dumas und Peligot, durch Behandlung von chlorkohlensaurem Methyloxyd mit wässerigem Ammoniak. Dasselbe löst sich darin unter starker Wärmeentbindung auf, und beim Verdampfen der Lösung krystallisirt zuerst Chlorammonium, hernach die obige Verbindung aus:

$$C_2H_3O.\begin{cases}COCl\\CO_2\end{cases} + 2\,H_3N = C_2H_3O.\begin{cases}CO,H_2N\\CO_2\end{cases} + H_4N\,Cl.$$

Am besten stellt man es dar durch Einleiten von Chlorcyangas in mit wenig Wasser versetzten Holzgeist. Das Chlorcyan wird davon in reichlicher Menge aufgenommen, es zeigt sich jedoch nicht eher eine Einwirkung, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt ist. Wenn dieser Punkt erreicht ist, geräth dieselbe plötzlich ins Sieden, trübt sich dabei und setzt Chlorammonium ab. Um die grössere Menge des unverändert gebliebenen Holzgeistes und andere flüchtige Substanzen zu entfernen, destillirt man die von jenem Salze abfiltrirte Lösung. Dabei scheidet sich eine neue Menge Chlorammonium ab, welches wiederum durch Filtriren und Auspressen getrennt wird. Man vollendet dann die Destillation des Filtrats mit eingesetztem Thermometer, dessen Siedepunkt fortwährend steigt. Hat derselbe 140° C. erreicht, so wechselt man die Vorlage und fährt fort zu erhitzen, bis die Temperatur der schwarzen und dicken Flüssigkeit auf 180° bis 190° C. gestiegen ist. Aus diesem letzten Destillat krystallisirt nach einiger Zeit das carbaminsaure Methyloxyd in reichlicher Menge aus. Die Krystalle sind nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier vollkommen rein. Obige Bildungsweise erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_2H_3O.HO + C_2NCl + 2\,HO = C_2H_3O.\begin{cases}CO,H_2N\\CO_2\end{cases} + HCl.$$

Das zugleich gebildete Ammoniak, welches sich als Chlorammonium ausscheidet, rührt von einer weiteren Zersetzung des Chlorcyans durch das vorhandene Wasser her.

Oxalsaures Methyloxyd.

Syn. Oxalholzäther, Kleeholzäther, Oxamethol. — Von Dumas und Peligot entdeckt.

Zusammensetzung: $C_2H_3O.C_2O_3$. — Auch diese Aetherart ist ein fester, flüchtiger Körper; sie krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 51° C. und siedet bei 161° C. Ihr Geruch ist dem des oxalsauren Aethyloxyds ähnlich. Sie ist in Alkohol und Holzgeist

besonders in der Wärme, leicht, sowie auch in Wasser löslich, wird aber von letzterem, vorzüglich beim Erwärmen, leicht in Oxalsäure und Holzgeist zersetzt.

Das oxalsaure Methyloxyd bildet sich bei der Destillation einer Mischung von gleichen Theilen Holzgeist, Oxalsäure und Schwefelsäure. Schon das zuerst Uebergehende setzt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle davon ab; das spätere Destillat ist so reich daran, dass es beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden nach dem Abtröpfeln geschmolzen und dann, um die freie Oxalsäure zu entfernen, über trocknem Bleioxyd rectificirt.

Statt der freien Oxalsäure kann man zu obiger Darstellung auch das saure oxalsaure Kali anwenden, und zwar im Verhältniss von 2 Thln. desselben auf 1 Thl. Holzgeist und 1 Thl. Schwefelsäure (vergl. S. 239). — Das oxalsaure Methyloxyd bildet sich auch schon durch blosses Erhitzen von verwitterter Oxalsäure und Holzgeist.

Noch leichter, als durch Wasser, wird das oxalsaure Methyloxyd durch wässerige Kalilauge in seine näheren Bestandtheile zerlegt. Beim Erwärmen mit weniger Kalihydrat, als zur Sättigung der darin vorhandenen Oxalsäure erforderlich ist, bildet sich ein noch nicht weiter untersuchtes Salz, vielleicht methyloxydoxalsaures Kali. Die alkoholische Lösung von oxalsaurem Methyloxyd, mit Kalihydrat bis zu beginnender alkalischer Reaction versetzt, scheidet beim Verdunsten äthyloxydoxalsaures Kali ab. Dabei wird Methyloxydhydrat frei.

Wässerige Ammoniaklösung erzeugt daraus Holzgeist und Oxamid, welches sich sogleich ausscheidet. Trocknes Ammoniakgas verbindet sich damit zu oxaminsaurem Methyloxyd unter gleichzeitiger Bildung von Holzgeist.

Trocknes Chlorgas entzieht dem oxalsauren Methyloxyd je nach den Umständen zwei oder alle drei Atome Wasserstoff, an deren Stelle eben so viele Chloratome treten. Es entstehen dadurch Substitutionsproducte, welche noch die Constitution der ursprünglichen Verbindung zu haben scheinen, nämlich das oxalsaure Dichlormethyloxyd und das oxalsaure Trichlormethyloxyd. Ein einfach gechlortes oxalsaures Methyloxyd ist noch nicht bekannt.

Eine der Aethyloxydoxalsäure entsprechende Methyloxydoxalsäure ist weder im freien Zustande noch in Verbindung mit Metalloxyden mit Sicherheit bekannt. Indessen hat Chancel eine dahin gehörende Doppelverbindung entdeckt, das

Oxalsaure Methyloxyd-Aethyloxyd (auch Oxalmethylovinid und Oxalvinomethylid genannt): $C_2H_3O.C_2O_3 + C_4H_5O.C_2O_3$. Dieser Doppeläther bildet sich eben so wenig wie das kohlensaure Methyloxyd-Aethyloxyd durch directe Vereinigung seiner beiden Glieder. Man erhält ihn aber leicht durch Destillation einer trocknen Mischung aus gleichen Theilen von äthyloxydoxalsaurem und methyloxydschwefelsaurem Kali: $(KO.C_2O_3 + C_4H_5O.C_2O_3) + (KO.SO_3 + C_2H_3O.SO_3)$

$= (C_2H_3O . C_2O_3 + C_4H_5O . C_2O_3) + 2 (KO . SO_3)$. — Um die Destillation zu erleichtern, mischt man dem Gemenge jener Salze Bimssteinpulver bei, und erhitzt aus dem Sandbade. Es geht dann eine unreine gelbliche, stark nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit über. Dieser Geruch rührt von der Beimengung einer schwefelhaltigen Substanz her, die durch wiederholte Rectificationen über Chlornatrium zerstört wird. Zur weiteren Reinigung wird mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt über Bleioxyd rectificirt.

Der so erhaltene Doppeläther ist ein farbloses Liquidum von schwach aromatischem Geruch, in kaltem Wasser unlöslich, wird aber allmälig dadurch zersetzt. Sein specif. Gewicht beträgt 1,27 bei 12° C., das seines Dampfes 4,6. Er siedet zwischen 160° und 170° C. und destillirt unverändert über. — In kochendem Wasser löst er sich vollständig auf, unter Zersetzung in Holzgeist, Alkohol und Oxalsäure. Dieselbe Veränderung bewirkt augenblicklich wässerige Kalilauge. Ammoniak erzeugt daraus Oxamid.

Oxalsaures Dichlormethyloxyd.

Zweifach gechlorter Holzäther. Von Malaguti entdeckt. Zusammensetzung: $C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O . C_2O_3$. — Diese Verbindung unterscheidet sich von dem oxalsauren Methyloxyd äusserlich dadurch, dass sie flüssig ist, und zeichnet sich ausserdem dadurch aus, dass sie, mit Wasser in Berührung, augenblicklich unter Aufbrausen in Kohlenoxydgas, Salzsäure und Oxalsäure zerfällt: $C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O . C_2O_3 + 2 HO = HO . C_2O_3 + 2 HCl + 2 CO$. An feuchter Luft verwandelt sie sich rasch in krystallisirte Oxalsäure.

Die Darstellung des oxalsauren Dichlormethyloxyds ist zeitraubend und wenig ergiebig. Man leitet trocknes Chlorgas bei zerstreutem Tageslichte über schmelzendes oxalsaures Methyloxyd, und lässt die Wirkung desselben mehrere Wochen andauern.

Man giesst alsdann die flüssig gewordene Verbindung von dem unveränderten festen oxalsauren Methyloxyd ab, und behandelt dieselbe nochmals und so lange mit Chlor, bis ein Tropfen davon sich unter Aufbrausen vollständig im Wasser löst. Das gelbe rauchende Product, nachdem es durch Erwärmen an der Luft von aufgelöstem Chlor und Chlorwasserstoffsäure befreit ist, giebt hernach bei fractionirter Destillation mit Zurücklassung von freier Oxalsäure und oxalsaurem Methyloxyd verschiedene Flüssigkeiten, von denen diejenige als das reinste oxalsaure Dichlormethyloxyd betrachtet werden kann, welche beim Uebergiessen mit Wasser nur Kohlenoxydgas und keine Kohlensäure entwickelt.

Oxalsaures Trichlormethyloxyd.

Dreifach gechlorter Oxalholzäther. Von Cahours entdeckt. **Zusammensetzung:** $C_2Cl_3O . C_2O_3$. — Dieser Aether bildet weisse, perlglänzende Krystallblätter, die bei gelinder Wärme schmelzen, in höherer Temperatur sich nur zum Theil unzersetzt verflüchtigen, und einen starken, dem des Chlorkohlenoxydgases ähnlichen Geruch besitzen.

Derselbe entsteht ziemlich leicht, wenn man trocknes oxalsaures Methyloxyd in grosse mit vollkommen trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen bringt und sie dem directen Sonnenlichte aussetzt. Es tritt sogleich eine lebhafte Reaction ein, daran erkennbar, dass Salzsäuredämpfe sich erzeugen. Wenn nach mehrtägiger Einwirkung des kräftigsten Sonnenlichtes die Farbe des Chlorgases, welches immer im Ueberschuss vorhanden sein muss, nicht mehr abnimmt, so ist die Umwandlung beendet.

Das oxalsaure Trichlormethyloxyd ist eine sehr leicht zersetzbare Substanz. Fast alle Flüssigkeiten, mit denen man es zusammenbringt, zerlegen sich damit unter Bildung verschiedener interessanter Producte. — **Alkohol**, in kleinen Mengen auf jene Verbindung gegossen, bewirkt lebhafte Wärmeentwickelung und starkes Aufbrausen von salzsaurem Gas, während gleichzeitig oxalsaures und chlorkohlensaures Aethyloxyd entstehen, die auf Zusatz von Wasser als ölartige Flüssigkeit sich abscheiden, und dann durch fractionirte Destillation getrennt werden können (s. S. 165).

Holzgeist bewirkt eine analoge Veränderung. Unter den nämlichen Erscheinungen entsteht ein Gemenge von oxalsaurem und chlorkohlensaurem Methyloxyd. — **Amyloxydhydrat** erzeugt damit die jenen correspondirenden Amyloxydverbindungen. — **Aether** und **Aceton** zersetzen das oxalsaure Trichlormethyloxyd in Chlorkohlenoxyd und verschiedene flüchtige nicht näher untersuchte Producte.

Wässerige Kalilauge wirkt heftig ein, es bildet sich Chlorkalium, kohlensaures und oxalsaures Kali: $C_2Cl_3O . C_2O_3 + 6 KO = 3 KCl + 2(KO . CO_2) + KO . C_2O_3$. — Trocknes **Ammoniakgas** erhitzt sich stark damit, indem Chlorammonium und Carbamid (vielleicht auch Oxamid) entstehen. Dieser Zersetzungsprocess ist noch nicht genau erforscht. Aehnlich verhalten sich Anilin, Nicotin und andere organische Ammoniake.

Versucht man das oxalsaure Trichlormethyloxyd zu destilliren, so zerlegt es sich dabei partiell in ein Gemenge von Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd: $C_2Cl_3O . C_2O_3 = 3 COCl + CO$. Vollständig erfolgt diese Metamorphose, wenn man den Dampf desselben durch eine auf 350° bis 400° C. erhitzte Röhre leitet.

So wenig anzunehmen ist, dass das in dem fünffach gechlorten oxalsauren Aethyloxyd enthaltene Perchloräthyloxyd, C_4Cl_5O, identisch

sei mit dem durch Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd entstehenden sogenannten Perchloräther, welcher letztere, wie wir später bei den Acetylverbindungen sehen werden, der Acetylreihe angehört, eben so wenig dürfte der Ansicht Raum zu geben sein, dass das Trichlormethyloxyd, welches wir zuvor mit Oxalsäure verbunden kennen gelernt haben, dieselbe Substanz sei, welche aus dem Methyloxyd durch Austausch aller Wasserstoffatome gegen Chlor erhalten wird. Allerdings bleibt es wegen mangelnder Beobachtungen im Augenblick schwierig zu entscheiden, welches die Constitution der isolirten Verbindung C_2Cl_3O sei. Wir werden später bei Betrachtung der Formylverbindungen auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Oxaminsaures Methyloxyd.

Syn. Oxamethylan; Oxamid-oxalsaures Methyloxyd, von Dumas und Peligot 1835 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . \begin{cases} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{cases}$. — Diese Aetherart entsteht, analog dem oxaminsauren Aethyloxyd, durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf oxalsaures Methyloxyd, wenn es darin bis zum Schmelzen erhitzt wird. Es verwandelt sich dabei unter Ausgabe von reproducirtem Methyloxydhydrat in eine krystallinische Masse. Wird dieselbe in siedendem Alkohol gelöst, so krystallisirt beim Erkalten oder Verdunsten das oxaminsaure Methyloxyd in perlmutterglänzenden Würfeln heraus. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt in Oxaminsäure und Methyloxydhydrat. Wenn man die Flüssigkeit während des Kochens durch stets erneuten Zusatz von Ammoniak neutral erhält, so enthält sie zuletzt oxaminsaures Ammoniak aufgelöst, welches beim Erkalten auskrystallisirt.

Das oxaminsaure Methyloxyd ist isomorph mit dem oxaminsauren Aethyloxyd und isomer der Oxamethylinsäure: $HO . \begin{cases} C_2O_2, \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} N \\ C_2O_3 \end{cases}$, d. i. Oxaminsäurehydrat, worin 1 Atom Wasserstoff des Amids durch Methyl vertreten ist.

Cyansaures Methyloxyd.

Methylcyansäureäther. — Von Wurtz 1848 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . C_2NO$. — Es ist ein farbloses, leicht bewegliches und sehr flüchtiges Liquidum von höchst unerträglichem, erstickendem Geruch; siedet bei ohngefähr 40° C.

Man erhält es auf gleiche Weise wie das cyansaure Aethyloxyd, nämlich durch Destillation einer trocknen innigen Mischung von 2 Thln. methyloxydschwefelsaurem Kali und 1 Thl. frisch bereitetem cyansauren Kali. Wegen seiner grossen Flüchtigkeit ist es nothwendig, dass man

die Vorlage möglichst abkühlt, und die gleichzeitig entwickelten permanenten Gase, welche immer mit den erstickenden Dämpfen des cyansauren Methyloxyds geschwängert sind, aus der Vorlage weiter fort in einen Schornstein oder in ein Ammoniakflüssigkeit enthaltendes Gefäss leitet. Das cyansaure Methyloxyd geht als dünnflüssiges Liquidum über, aus dem sich cyanursaures Methyloxyd in Krystallen absetzt. Durch wiederholte Rectification des von den Krystallen abgegossenen flüssigen Products erhält man jene erstere Verbindung rein.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das cyansaure Methyloxyd grosse Uebereinstimmung mit der correspondirenden Aethylverbindung; nur in einem Punkte verhält es sich wesentlich verschieden, nämlich in der sonderbaren Eigenschaft, von selbst bald nach kürzerer, bald nach längerer Zeit (zuweilen schon nach wenigen Minuten) sich unter Wärmeentbindung in eine krystallinische Masse zu verwandeln, welche dann nicht mehr cyansaures, sondern damit isomeres cyanursaures Methyloxyd ist. Es erinnert diese Eigenthümlichkeit an die eben so sonderbare Eigenthümlichkeit des flüssigen Cyansäurehydrats, sich in das unlösliche Cyamelid umzusetzen.

In Berührung mit Wasser zerfällt es sofort in Kohlensäure und einen Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_6H_8N_2O_2$, den sogenannten Dimethylharnstoff, welcher mit dem Aethylharnstoff isomer ist. — Mit Ammoniak vereinigt es sich zu Methylharnstoff: $C_4H_6N_2O_2$. — Durch Kochen mit Kalilauge wird es zersetzt in kohlensaures Kali und Methylamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$. — Hinsichtlich obiger Metamorphosen verweise ich auf das Verhalten des cyansauren Aethyloxyds (s. S. 178).

Cyanursaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $3\,C_2H_3O\,.\,C_6N_3O_3$. — Nach Wurtz, welcher es entdeckt hat, erhält man dasselbe, gleich der entsprechenden Aethylverbindung, durch trockne Destillation einer Mischung von cyanursaurem und methyloxydschwefelsaurem Kali, sowie durch Umsetzung des cyansauren Methyloxyds (s. d.). Das feste Product wird durch Waschen mit kaltem Alkohol und wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt, aus dem die Verbindung in kleinen, farblosen, prismatischen Krystallen anschiesst. Dieselben schmelzen bei ohngefähr 140° C. (nach späterer Angabe bei 176° C.) und verflüchtigen sich bei 295° C. (nach späterer Angabe bei 274° C.)*). Die Dampfdichte beträgt 5,98.

Das chemische Verhalten des cyanursauren Methyloxyds ist in den

*) Es ist bemerkenswerth, dass das cyanursaure Methyloxyd eine höhere Siedetemperatur hat als das cyanursaure Aethyloxyd, während es doch, dem Kopp'schen Gesetze gemäss, bei einer $3 \times 19° = 57°$ C. niederern Temperatur sieden müsste, als die Aethylverbindung.

wichtigsten Punkten dem der Aethyloxydverbindung entsprechend. Kochende Kalilauge zerlegt es in kohlensaures Kali und Methylamin:

$$(3\,C_2H_3O\,.\,C_6N_3O_3) + 6\,(KO\,.\,HO) = 3\,\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\Big\}\,N\right) + 6\,(KO\,.\,CO_2.$$

Methylchlorür.

Syn. **Chlormethyl**; **chlorwasserstoffsaures Methylen**. — Von Dumas und Peligot entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)\,Cl$. — Das Methylchlorür ist ein farbloses, in reinem Zustande geruchloses, bei — 18° C. nicht sich condensirendes Gas, in Wasser wenig löslich; dasselbe nimmt bei 16° C. das 2,8fache Volumen davon auf. Diese Lösung reagirt neutral und wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Alkohol löst es in grosser Menge; Aether etwas schwieriger. Es brennt mit grün gesäumter Flamme. Sein specif. Gewicht ist = 1,763 (Bunsen). $^1/_2$ Vol. Methyl und $^1/_2$ Vol. Chlor, ohne Condensation verbunden, geben 1 Vol. Methylchlorür von 1,745 berechnetem spec. Gewicht:

$^1/_2$ Vol. Methyl	0,518
$^1/_2$ Vol. Chlorgas . . .	1,227
1 Vol. Methylchlorür . .	1,745.

Durch Vereinigung gleicher Volumina Methyl und Chlor entsteht kein Methylchlorür, sondern chlorwasserstoffsaures Gas und ein gasförmiges Product von der Zusammensetzung des Aethylchlorürs (s. S. 237). Man erhält aber jene Verbindung leicht durch gelindes Erhitzen einer Mischung aus 2 Thln. Kochsalz, 1 Thl. Holzgeist und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure: $(C_2H_3O\,.\,HO) + NaCl + HO\,.\,SO_3 = NaO\,.\,SO_3 + C_2H_3Cl + 2\,HO$. Um die fremdartigen Beimengungen, namentlich Salzsäure, Methyloxyd und Methyloxydhydrat, zu entfernen, fängt man das Gas über Wasser auf, oder leitet es durch einen mit Wasser gefüllten Waschapparat. — Auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd und wasserfreiem Kochsalz kann Methylchlorür dargestellt werden. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Product besitzt einen schwach ätherartigen Geruch, der, nach Bunsen's Beobachtung, dem reinen Methylchlorür nicht eigenthümlich ist. Dieser Körper entsteht nämlich auch durch Erhitzen von kakodylsaurem Kakodylsuperchlorid, neben anderen Producten (s. unten Kakodylverbindungen) und ist, so bereitet, vollkommen geruchlos.

Das Methylchlorür ist ein sehr beständiger Körper; weder Aetzkali noch Ammoniak, noch rauchende Schwefelsäure verändern dasselbe. — Kalium, in dem Gase erhitzt, verbrennt unter Abscheidung von Kohle zu Chlorkalium. — Ueber erhitzten Kali-Kalk geleitet, giebt es Wasserstoffgas, Chlorkalium und kohlensaures Kali, dem wahrscheinlich die Bildung von ameisensaurem Kali voraufgeht: $C_2H_3Cl + 3\,(KO\,.\,HO)$

$= 6 H + KCl + 2 (KO . CO_2)$. — Wird das Methylchlorürgas für sich durch eine rothglühende Porzellanröhre geleitet, so bildet sich, unter Abscheidung von Kohle, Chlorwasserstoffsäure und ein nicht weiter untersuchter gasförmiger Kohlenwasserstoff, welcher in Wasser unlöslich ist, und von Chlorgas nur im Sonnenlicht angegriffen wird (wahrscheinlich Methylwasserstoff). — Lässt man Methylchlorür über erhitztes Phosphorcalcium streichen, so bilden sich Chlorcalcium und verschiedene Phosphormethyle.

Chlorgas wirkt im zerstreuten Lichte nicht auf Methylchlorürgas, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes dagegen findet ein Austausch von 1, 2 oder 3 Wasserstoffatomen gegen Chlor Statt, und es entstehen der Reihe nach drei Verbindungen, deren erste sich als einfach gechlortes Methylchlorür, $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl$, betrachten lässt; die zweite ist Formylchlorid, und die dritte das sog. Kohlensuperchlorid CCl_2, oder $C_2 Cl_4$.

Chlormethylchlorür.

Zusammensetzung: $C_2 H_2 Cl_2 = \left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.\right) Cl$. — Von Regnault dargestellt, welcher sich dazu des S. 185 abgebildeten Apparates bedient hat. Während die directen Sonnenstrahlen auf den Ballon *E* fallen, lässt man in denselben von der einen Seite trocknes Chlorgas, von der anderen Seite in etwas rascherem Strome Methylchlorürgas eintreten. Die sich condensirenden flüchtigen Producte tropfen in das unterstehende Gefäss *F* ab, der grösste Theil des Chlormethylchlorürs aber sammelt sich in der zweiten Flasche *G* an, welche mit einer starken Kältemischung umgeben sein muss. Auch wenn das Methylchlorür immer im Ueberschuss bleibt, kann die Bildung von chlorreicheren Producten, namentlich Formylchlorid, nicht vermieden werden. Der Inhalt des Gefässes *G* wird nach beendeter Operation zuerst mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und davon abdestillirt, dann noch über Aetzkalk rectificirt.

Das so gewonnene Chlormethylchlorür ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von ähnlichem Geruch, wie das Oel des ölbildenden Gases. Es hat 1,344 specif. Gewicht bei 18° C., siedet bei 30,5° C. Seine Dampfdichte beträgt 3,012. Alkoholische Kalilösung erzeugt damit nur einen sehr schwachen Niederschlag von Chlorkalium. Der grösste Theil der Verbindung geht beim Erwärmen unzersetzt über.

Die weiteren Substitutionsproducte des Methylchlorürs werden später beschrieben.

Methylbromür.

Zusammensetzung: (C_2H_3) Br. — Es ist ein schweres, farbloses Liquidum von durchdringend ätherartigem Geruch, nur wenig in Wasser,

aber leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether löslich. Es siedet schon bei + 13° C., und verträgt eine Temperatur von — 35° C., ohne fest zu werden. Sein specif. Gewicht beträgt 1,664; seine Dampfdichte 3,1.. (Bunsen), nämlich

1/2 Vol. Methylgas	0,518
1/2 Vol. Bromdampf . . .	2,764
1 Vol. Methylbromür . .	3,282.

Das Methylbromür entsteht durch Zersetzung des Bromphosphors mit Holzgeist. Nach Pierre löst man bei einer Temperatur unter — 5° C. und bei Ausschluss des directen Sonnenlichtes 50 Thle. Brom in 200 Thln. Holzgeist, und trägt dann 7 Thle. Phosphor in kleinen Stückchen ein. Die diese Mischung enthaltende Retorte wird darauf mit einem Eiswasser enthaltenden Kühlapparat verbunden, und im Wasserbade langsam erhitzt. Bei 7° bis 8° C. beginnt die Einwirkung; die Flüssigkeit erwärmt sich, so dass der Phosphor schmilzt, und die dunkelrothe Farbe derselben wandelt sich in strohgelb um. Man kühlt dann die Retorte sogleich wieder bis 0°C. ab, hebt die strohgelbe Flüssigkeitschicht ab, und destillirt sie vorsichtig und langsam zugleich mit dem, was schon zuvor übergegangen war. Das Destillat, welches in einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage aufgefangen werden muss, wird, um es von der noch darin enthaltenen Holzgeist und Bromwasserstoff zu befreien, mit schwach alkalischem Wasser von 0° C. geschüttelt. Beim Stehen scheidet sich dann das Methylbromür auf dem Boden als schwere Oelschicht ab. Sie wird mit einer Pipette heraus genommen, noch einmal mit reinem Wasser behandelt und zuletzt, nachdem dieses wiederum entfernt ist, mit geschmolzenem Chlorcalcium einige Zeit in Berührung gelassen, von welchem sie dann durch Eintauchen des Gefässes in ein Wasserbad von 20° bis 22°C. abdestillirt wird. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Methylbromürs bewahrt man es am besten in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf.

Methyljodür.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)J$. — Es ist eine wasserhelle, schwere, flüchtige Flüssigkeit von stechendem ätherischen Geruch, mit Wasser nicht mischbar, in Alkohol, Holzgeist und Aether leicht löslich. Es ist bei — 35° C. noch flüssig, siedet bei 43,8° C., und hat 2,2 specif. Gewicht. Seine Dampfdichte beträgt 4,883 (Dumas und Peligot):

1/2 Vol. Methyl . . .	0,518
1/2 Vol. Joddampf . .	4,383
1 Vol. Methyljodür .	4,901.

Es lässt sich schwierig entzünden, und verbrennt dann unter Ausstossung violetter Joddämpfe.

Die Darstellung des Methyljodürs ist der des Bromürs ähnlich. Man mischt 48 Thle. Jod mit 90 Thln. Holzgeist in einer mit guter Kühlvorrichtung versehenen tubulirten Retorte, und trägt dann durch den Tubulus nach und nach 5 Thle. Phosphor in kleinen Stückchen ein. Die ersten Stückchen bewirken eine mit Erhitzung und Jodwasserstoffsäure-Bildung begleitete, lebhafte Reaction. Nachdem dieselbe vorüber ist, fügt man die übrigen Stücke Phosphor hinzu, und erwärmt gelinde. Das überdestillirte rohe Jodmethyl, welches noch Holzgeist und Jodwasserstoffsäure beigemengt enthält, wird zuerst mit schwach alkalischem, dann mit reinem Wasser von 0° C. geschüttelt, und, wie beim Methylbromür angegeben, weiter gereinigt.

Ueber das Verhalten des Methyljodürs gegen wässerige und alkoholische Kalilauge ist Nichts bekannt; doch darf man annehmen, dass es davon ebenso leicht in Jodkalium und Methyloxydhydrat verwandelt wird, wie das sonst so ähnliche Aethyljodür.

Chlorgas, wenn man es an einem wenig erleuchteten Orte in mit einer Wasserschicht bedecktes Methyljodür leitet, macht Jod daraus frei und erzeugt Methylchlorür, welches gasförmig entweicht. — Mit metallischem Zink in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 150° C. erhitzt, erzeugt es ein Gemenge von Methylgas und Methylzink. — Das Verhalten des Methyljodürs im Sonnenlicht gegen Quecksilber weicht ab von dem des Aethyljodürs, indem hierbei fast gar kein Gas frei und nur wenig Jodquecksilber gebildet wird. Das Methyljodür vereinigt sich vielmehr direct mit Quecksilber zu Methylquecksilberjodür, welches als eine farblose krystallinische Masse an die Stelle der ursprünglichen Flüssigkeit tritt. Aehnlich verhalten sich noch viele andere Metalle, wie Arsen, Antimon, Chrom, Eisen, Mangan und Cadmium.

Mit wässeriger Ammoniaklösung zerlegt sich, nach Hofmann, das Methyljodür, wenn man beide in einer hermetisch verschlossenen Röhre erhitzt, indem die Jodüre verschiedener Ammoniumarten entstehen, welche an der Stelle von 1, 2, 3 oder 4 Atomen Wasserstoff eben so viele Methylatome enthalten.

Methylfluorür.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)F$. — Es ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, angenehm ätherartigem Geruch, welches das Glas nicht angreift, mit bläulicher Flamme brennt. Sein specif. Gewicht beträgt 1,186. Es ist in Wasser wenig löslich; 1 Volumen absorbirt davon nur 1,66 Volumen.

Dumas und Peligot haben das Methylfluorürgas durch Destillation einer Mischung von Fluorkalium und schwefelsaurem Methyloxyd dargestellt und es dann über Wasser aufgefangen.

Methylcyanür.

Syn. Cyanmethyl; Acetonitril. Von Dumas und Peligot entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_3N = (C_2H_3)\,Cy$. — Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 77° C. siedet und sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt.

Das Methylcyanür bildet sich unter sehr verschiedenen Verhältnissen. Man stellt es am zweckmässigsten durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. gepulvertem Cyankalium und 1 Aeq. trocknem methyloxydschwefelsauren Kali, oder durch Destillation von Cyankalium mit schwefelsaurem Methyloxyd dar. In beiden Fällen enthält das übergegangene flüchtige Product ausser Wasser noch Cyanammonium, kohlensaures und ameisensaures Ammoniak, vielleicht auch cyansaures Methyloxyd (von dem Gehalt des geschmolzenen Cyankaliums an cyansaurem Kali herrührend) beigemengt. Diese Beimengungen ertheilen der durch Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium und Rectification vom Wasser befreiten Substanz einen höchst widrigen, an faule Fische erinnernden Geruch, der jedoch durch Kochen mit Quecksilberoxyd und nachherige Rectification über wasserfreie Phosphorsäure verschwindet (Dumas).

Dumas, Malaguti und Leblanc haben ferner beobachtet, dass das essigsaure Ammoniumoxyd und das Acetamid durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Methylcyanür umgewandelt werden, indem diese Säure dem ersteren die Elemente von 4 Atomen, und dem zweiten die Elemente von 2 Atomen Wasser entzieht:

$$\underbrace{H_4NO\,.\,(C_2H_3)^\frown C_2,O_3}_{\text{essigs. Ammoniumoxyd}} + x\,PO_5 = \underbrace{(C_2H_3)\;C_2N}_{\text{Methylcyanür}} + 4\,HO\,.\,x\,PO_5$$

$$\underbrace{(C_2H_3)^\frown C_2O_2\,.\,H_2N}_{\text{Acetamid}} + x\,PO_5 = \underbrace{(C_2H_3)\;C_2N}_{\text{Methylcyanür}} + 2\,HO\,.\,x\,PO_5.$$

Diese höchst interessante Bildungsweise des Methylcyanürs aus essigsaurem Ammoniumoxyd, und die andere von Frankland und mir gemachte Beobachtung, dass das Methylcyanür durch Kochen mit Kalilauge wiederum die Elemente des Wassers bindet, und Essigsäure nebst Ammoniak reproducirt, sind die wichtigsten Beweise für die Annahme, dass die Acetylverbindungen Methyl als solches enthalten, und dass darin die eine Hälfte der Kohlenstoffatome in anderer Verbindungsweise vorhanden ist, wie die andere.

Einige Chemiker betrachten das Methylcyanür, wie überhaupt die auf ähnliche Weise aus den Ammoniaksalzen flüchtiger organischer Säuren gewonnenen Cyanüre als Stickstoffverbindungen, jenes als Acetylstickstoff, und bezeichnen sie deshalb als Nitrile; daher der Name Acetonitril für Methylcyanür.

Das chemische Verhalten desselben ist dem des Aethylcyanürs sehr

ähnlich. Kalium wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft darauf ein, indem unter Wärmeentwickelung Cyankalium und ein brennbares Gas entsteht, nach Dumas ein Gemenge von Wasserstoff und einem Kohlenwasserstoff. — Durch Kochen mit Kalilauge verwandelt es sich, wie schon vorhin erwähnt, unter Aufnahme der Elemente von drei Atomen Wasser in Ammoniak, welches entweicht, und essigsaures Kali, nach Analogie der S. 193 entwickelten Formeln.

Es ist bemerkenswerth, dass weder das Aethylcyanür noch das Methylcyanür unmittelbar den Austausch des Cyans gegen Sauerstoff zu gestatten scheinen, und dass es noch nicht gelungen ist, Alkohol und Holzgeist daraus zu reproduciren.

Die Angabe von Gregory, dass das Methylcyanür mit Blutlaugensalz eine Doppelverbindung eingeht, wenn man in einer concentrirten Lösung des letzteren methyloxydschwefelsaures Kali auflöst und abdampft, die in blassgelben quadratischen Tafeln krystallisirt, verdient genauer geprüft zu werden.

Die Einwirkung des Chlors auf Methylcyanür ist noch nicht geprüft; doch ist auf anderem Wege ein chlorhaltiges Substitutionsproduct erhalten, das

Trichlormethylcyanür, $(C_2Cl_3)\,Cy$, auch Chloracetonitril genannt. Wie das Methylcyanür durch Wasserentziehung aus dem acetylsauren Ammoniumoxyd hervorgeht, so entsteht jene Verbindung unter den nämlichen Verhältnissen aus dem trichloracetylsauren Ammoniumoxyd, nämlich durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure:

$$\underbrace{H_4NO\,.\,(C_2Cl_3)^\frown C_2,\,O_3}_{\text{trichloracetylsaures Ammoniumoxyd}} + x\,PO_5 = \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2N}_{\text{Trichlormethylcyanür}} + 4\,HO\,.\,x\,PO_5.$$

Das Trichlormethylcyanür geht als eine farblose Flüssigkeit über von 1,444 specif. Gewicht, die bei 81° C. siedet. — Kalium wirkt energisch darauf ein. Kochende Kalilauge zerlegt es in trichloracetylsaures Kali und Ammoniak.

Methylrhodanür.

Syn. Methylsulfocyanür, Schwefelcyanmethyl. — Von Cahours entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_3NS_2 = (C_2H_3)\,.\,CyS_2$. — Es ist eine farblose, betäubend lauchartig riechende Flüssigkeit von 1,115 specif. Gewicht bei 16° C., wenig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Es siedet zwischen 132° und 133° C.; seine Dampfdichte beträgt 2,57 (Cahours).

Man erhält dasselbe durch Destillation gleicher Theile von Kaliumrhodanür und methyloxydschwefelsaurem Kali, beide in concentrirten Lösungen gemischt, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln,

die S. 194 bei der Darstellung des Aethylrhodanürs angegeben sind. Das erhaltene Destillat wird auf gleiche Weise weiter behandelt, wie das Aethylcyanür. Man fängt bei nachheriger Rectification das gesondert auf, was bei 133° C. übergeht.

Wässerige Kalilauge lässt das Methylrhodanür in der Kälte unverändert; alkoholische Kalilösung zersetzt es beim Kochen in Methyldisulfuret. Ammoniak, kohlensaures Kali und Cyankalium. — Ammoniaklösung verwandelt es rasch in einen braunen, humusartigen Körper und eine weisse krystallinische Substanz von unbekannter Natur, von der sich jedoch nur wenig bildet. — Eine alkoholische Lösung von zweifach Schwefelkalium erzeugt damit Kaliumrhodanür und Methyldisulfuret: (C_2H_3) $CyS_2 + KS_2 = K.CyS_2 + (C_2H_3) S_2$. — Chlorgas wirkt im zerstreuten Lichte langsam darauf ein, wobei sich etwas Chlorcyan in Krystallen absetzt, und ein schweres, gelbes Oel sich erzeugt, welches mit Ammoniak erstarrt. — Salpetersäure von mittlerer Concentration löst es beim Erwärmen auf, ohne es jedoch zu verändern; denn beim Erkalten scheidet es sich wieder aus. Kocht man es dagegen mit starker Säure, so verwandelt es sich unter Entbindung von salpetriger Säure, Stickoxydgas und Kohlensäure in Methyldithionsäure: $HO.(C_2H_3)^\frown S_2, O_5$.

Methylsulfuret.

Syn. Einfach-Schwefelmethyl; Methylsulfür. — Von Regnault dargestellt.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)S$. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von höchst unangenehmem Geruch und 0,845 specif. Gewicht bei 21° C. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, siedet bei 41° C. Das specif. Gewicht seines Gases beträgt 2,115 (Regnault):

1 Vol. Methyl	1,037
$^1/_6$ Vol. Schwefeldampf . .	1,105
1 Vol. Schwefelmethyl . .	2,142.

Das Methylsulfuret entsteht, wenn man eine Lösung von einfach Schwefelkalium in Holzgeist mit Methylchlorürgas sättigt, dann die Retorte unter fortwährendem Zuleiten des Gases gelinde erwärmt, und die flüchtigen Producte in einer mit Eis umgebenen Vorlage sammelt. Aus dem Destillat, einer Mischung von Schwefelmethyl und Holzgeist, wird ersteres durch Wasser abgeschieden, und dann durch öfteres Schütteln mit Wasser und durch Rectification über Chlorcalcium gereinigt. (Die hierzu benutzte Einfach-Schwefelkaliumlösung wird auf ähnliche Weise bereitet, wie S. 195 beschrieben ist. Wenn dieselbe Kaliumsulfhydrat beigemengt enthält, so findet sich hernach das Methylsulfuret durch Methylsulfhydrat verunreinigt.)

In seiner chemischen Beziehung ist das Methylsulfuret dem Aethyl-

sulfuret vollkommen analog. Seine Verbindungen finden sich weiter unten beschrieben. — Chlorgas bewirkt eine mehrfache Substitution des Wasserstoffs. Leitet man jenes Gas in trocknes, gut abgekühltes Methylsulfuret, so verwandelt sich dieses in eine gelbe ölartige Flüssigkeit, in welcher 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ausgetauscht zu sein scheint. Sie ist wenig stabil, und lässt sich nicht unverändert destilliren. Wird dieselbe mit Chlorgas im Sonnenlichte zusammengebracht, so geht sie zuletzt in die Verbindung C_2Cl_3S über, vielleicht Trichlormethylsulfuret. Letztere ist unverändert destillirbar, und durch einen unerträglich stinkenden Geruch ausgezeichnet.

Methyldisulfuret.

Zweifach-Schwefelmethyl; von Cahours entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)S_2$. — Es ist ein klares, farbloses Liquidum von widrigem Lauchgeruch, in Wasser fast ganz unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 112° C. (Pierre), hat ein specif. Gewicht von 1,064. Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme unter Ausgabe von schwefliger Säure. Seine Dampfdichte beträgt 3,31 (Cahours):

1 Vol. Methyl . . .	1,037
$^1/_3$ Vol. Schwefeldampf.	2,210
1 Vol. Methyldisulfuret	3,247.

Das Zweifach-Schwefelmethyl entsteht durch Destillation gemischter concentrirter Lösungen von Zweifach-Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kali, oder durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Zweifach-Schwefelkalium mittelst Methylchlorürgas in derselben Weise, wie vorhin beim Einfach-Schwefelmethyl angegeben ist. Das ölartige Destillat wird mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das bei 112° C. übergehende Product wird für sich aufgefangen.

Das Methyldisulfuret wird durch Kochen mit concentrirter Kalilösung nicht verändert. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Methyldithionsäure. — Chlorgas wirkt heftig darauf ein, und verwandelt es in eine ambrafarbene Masse, die in rhombischen, stark glänzenden Tafeln krystallisirt. Durch noch längere Behandlung mit Chlor werden diese Krystalle weiter zersetzt, und in eine gelbliche, später sich rubinroth färbende Flüssigkeit verwandelt, die aus einem Gemenge von Chlorschwefel und dem Körper C_2Cl_3S besteht. — Brom bewirkt eine ähnliche Zersetzung.

Methyltrisulfuret.

Dreifach-Schwefelmethyl, ist ebenfalls von Cahours entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)S_3$. — Diese schwere, etwas gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit, welche sich in ihren Eigenschaften von der vorigen wenig unterscheidet, bildet sich durch Destillation concentrirter Auflösungen von Fünffach-Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kali. Anfangs geht Methyldisulfuret über; später, wenn die Siedetemperatur auf 200° C. gestiegen ist, erscheint das Trisulfuret. Man erhält es auch als Nebenproduct bei der Gewinnung des Disulfurets. Bei der Destillation des rohen Disulfurets steigt nämlich der Siedepunkt zuletzt über 160° C., bei welcher Temperatur grösstentheils Trisulfuret übergeht.

Verbindungen des Einfach-Schwefelmethyls.

Das Einfach-Schwefelmethyl verbindet sich, nach Loir, unter denselben Verhältnissen, wie das Einfach-Schwefeläthyl (s. S. 198), mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid zu Doppelsalzen von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung, wie die oben beschriebenen.

Von den Verbindungen, welche das Einfach-Schwefelmethyl mit Schwefelwasserstoff und Schwefelmetallen, sowie mit Schwefelkohlenstoff eingeht, gilt dasselbe, was S. 199 über die entsprechenden Aethylverbindungen gesagt ist.

Methylsulfhydrat.

Syn. Methylmercaptan, Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl, Methylschwefelwasserstoffsäure. — Von Dumas und Peligot entdeckt, von Gregory genauer beschrieben.

Zusammensetzung: $HS.C_2H_3S$. — Es ist eine sehr flüchtige, dem Mercaptan ähnlich, aber noch viel intensiver riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und nur wenig darin löslich; siedet bei 21° C.

Es bildet sich durch Erhitzen einer Mischung von Kaliumsulfhydrat und schwefelsaurem Methyloxyd; oder durch Destillation gleicher Theile concentrirter Lösungen von methyloxydschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat (beide von etwa 1,25 specif. Gewicht), bei gelinder Wärme aus dem Wasserbade. Das in einer stark abgekühlten Vorlage gesammelte Destillat wird zur Entfernung des beigemengten Schwefelwasserstoffs mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, und die davon wieder abgehobene Verbindung durch Rectification über Chlorcalcium weiter gereinigt.

Die dem Methylsulfhydrat entsprechenden Verbindungen des Einfach-Schwefelmethyls mit Schwefelmetallen sind noch wenig bekannt. Nach Gregory erzeugt Methylsulfhydrat in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, wahrscheinlich $PbS.C_2H_3S$. — Mit Quecksilberoxyd giebt das Methylsulfhydrat unter Ausscheidung von 1 At. Wasser eine weisse Verbindung, welche in heissem Alkohol

löslich ist, und daraus in glänzenden Blättern krystallisirt, die bei 100° C. noch nicht schmelzen ($HgS . C_2H_3S$?).

Kohlensulfid-Methyl.

Methylsulfocarbonat (Berzelius). — Von Cahours dargestellt.

Zusammensetzung: $C_2H_3S . CS_2$. — Diese Aetherart ist eine gelbliche ölartige Flüssigkeit von stark durchdringendem Geruch, unlöslich in Wasser; mit Aether und Alkohol leicht mischbar. Sie hat ein specif. Gewicht = 1,159 bei 18° C., siedet bei ohngefähr 204° C. Ihre Dampfdichte ist 4,65 (Cahours). Sie enthält demnach 1 Vol. Kohlensulfiddampf und 1 Vol. Methylsulfuret zu 1 Vol. condensirt:

1 Vol. Methylsulfuret	2,142
1 Vol. Kohlensulfid	2,626
1 Vol. Kohlensulfid-Methyl . . .	4,768.

Das Kohlensulfid-Methyl entsteht durch Destillation gemengter concentrirter wässeriger Lösungen von methyloxydschwefelsaurem Kalk und Kohlensulfid-Kalium. Das mit dem Wasser in die Vorlage übergehende, darin zu Boden sinkende gelbe Oel wird über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Was bei 200° C. überdestillirt, wird für sich aufgefangen, und dieses Product noch einige Male der fractionirten Destillation unterworfen, bis man es von constantem Siedepunkte erhält.

Alkoholische Kalilösung zerlegt die Verbindung in äthyloxydsulfokohlensaures Kali und Einfach-Schwefelmethyl. — Brom wirkt energisch darauf ein, und verwandelt sie in eine orangerothe Krystallmasse, im Aussehen dem zweifach-chromsauren Kali sehr ähnlich, welche im Wasser und Alkohol unlöslich ist und auch von Aether nur in geringer Menge aufgenommen wird. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die bromhaltige Substanz in zarten orangerothen, sehr glänzenden Krystallnadeln ab. Ihrer Zusammensetzung entspricht die Formel: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right\}S . CS_2$. Sie würde demnach Kohlensulfid-Methyl sein, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Brom vertreten ist. — Chlor bringt eine ähnliche Metamorphose hervor. — Mässig concentrirte Salpetersäure oxydirt dieselbe beim Erwärmen unter Bildung von Schwefelsäure und salpetrigsauren Dämpfen.

Eine der Aethylsulfokohlensäure entsprechende Methylsulfokohlensäure ist noch nicht dargestellt worden, eben so wenig kohlensaures Schwefelmethyl, Schwefelmethyl-Kohlensäure, Methyldithiocarbonat, sulfocarbaminsaures Methyloxyd und oxysulfocyansaures Methyloxyd, deren Analoga aus der Aethylreihe oben beschrieben sind.

Methyloxydsulfokohlensäure.

Syn. Methylschwefelkohlensäure; Methylxanthogensäure.

Zusammensetzung: $HO.CS_2 + C_2H_3O.CS_2$. — Diese Säure ist noch nicht im freien Zustande dargestellt, sondern nur in Verbindung mit wenigen Basen bekannt.

Methyloxydsulfokohlensaures Kali, $KO.CS_2 + C_2H_3O.CS_2$, bildet sich beim Vermischen einer Auflösung von Kalihydrat in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt aus dieser Lösung in seideglänzenden Nadeln. Durch Jod erfährt dieses Salz die nämliche Metamorphose, welche wir bereits beim äthylsulfokohlensauren Kali kennen gelernt haben. Die Producte sind verschieden, je nachdem man das Jod mit einer Auflösung des Salzes in Wasser oder in Holzgeist zusammenbringt, oder, was vielleicht das Richtigere ist, je nachdem dabei eine Temperaturerhöhung nicht erfolgt, oder die Mischung sich erhitzt. Im ersteren Falle bildet sich Jodkalium und Methyldioxysulfocarbonat, im zweiten Falle Jodkalium und Kohlensulfid-Methyloxyd unter Freiwerden von Kohlenoxyd und Schwefel.

Das methyloxydsulfokohlensaure Bleioxyd, $PbO.CS_2 + C_2H_3O.CS_2$, ist nicht näher untersucht.

Den methyloxydsulfokohlensauren Salzen reiht sich auch das Kohlensulfid-Methyloxyd-Aethyloxyd, $C_2H_3O.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$, an, insofern man es als methyloxydsulfokohlensaures Aethyloxyd betrachten kann. Diese von Chancel entdeckte Verbindung ist ein klares, hellgelbes Liquidum von starkem, nicht unangenehmem, ätherartigen Geruch und süssem Geschmack, unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 1,123 bei 11° C. Es siedet bei 179° C., und destillirt unverändert über. Die Dampfdichte beträgt 4,652 (Chancel). Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Schwefelflamme.

Es entsteht durch trockne Destillation einer innigen Mischung äquivalenter Mengen von äthersulfokohlensaurem und methyloxydschwefelsaurem Kali (27 Thle. auf 35 Thle.). Man erhält dann etwa 22 Thle. dieser schweren ölartigen Flüssigkeit, die durch Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium leicht zu reinigen ist.

Mit Ammoniak verwandelt es sich in sulfocarbaminsaures Aethyloxyd (Xanthogenamid) und Methylsulfhydrat: $(C_2H_3O.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) + H_3N = C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO, H_2N\\ CS_2\end{matrix}\right. + HS.C_2H_3S$.

Kohlensulfid-Methyloxyd.

Syn. Methyloxysulfocarbonat. — Von Zeise und von Cahours untersucht.

Zusammensetzung: $C_2H_3O.CS_2$. — Es ist ein dünnflüssiges

gelbliches Liquidum von starkem, etwas aromatischem Geruch und süssem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 1,143 bei 15° C. Es siedet bei 170° bis 172° C., und lässt sich unverändert destilliren; bleibt bei 0° C. noch flüssig. Seine Dampfdichte beträgt 4,266 (Cahours), der Condensation von 1 Vol. Methyloxyd und 1 Vol. Schwefelkohlenstoff zu 1 Volumen entsprechend:

1 Vol. Methyloxyd	1,591
1 Vol. Schwefelkohlenstoffdampf . .	2,626
1 Vol. Kohlensulfid-Methyloxyd . .	4,217.

Es lässt sich nicht entzünden, aber sein Dampf brennt mit leuchtender Flamme unter Ausgabe von schwefliger Säure.

Das Kohlensulfid-Methyloxyd entsteht, wenn man eine Lösung von methyloxydsulfokohlensaurem Kali in Holzgeist mit so viel feingepulvertem Jod versetzt, bis die Flüssigkeit anfängt, dadurch gefärbt zu werden. Sie erhitzt sich dabei, und eine reichliche Gasentwickelung erfolgt (der Hauptsache nach Kohlenoxyd mit Schwefelwasserstoff gemengt) unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Jodkalium. Aus der davon abgegossenen Lösung fällt Wasser die obige Verbindung als ein schweres Oel, welches durch wiederholte Rectification zu reinigen ist:
$(KO . CS_2 + C_2H_3O . CS_2) + J = C_2H_3O . CS_2 + KJ + CO + S$.
Auch hier ist das nächste Product der Einwirkung des Jods auf methyloxydsulfokohlensaures Kali, Methyldioxysulfocarbonat: $C_2H_3O . C_2 (S_4O)$, welches sich dann, wie die correspondirende Aethylverbindung, beim Erhitzen in $C_2H_3O . CS_2$, Kohlenoxyd und Schwefel, zerlegt.

Wird das Kohlensulfid-Methyloxyd mit einer alkoholischen Kalilauge versetzt, so scheidet sich nach einigen Stunden kohlensaures Kali als weisses Krystallpulver aus, und die Lösung enthält Methylsulfhydrat, $C_2H_3O . CS_2 + KO . HO = HS . C_2H_3S + KO . CO_2$. Bei längerer Einwirkung erzeugt sich ausserdem noch methyloxydsulfokohlensaures Kali. — Chlorgas wirkt schon im zerstreuten Lichte darauf ein, und erzeugt damit einen schön krystallisirenden Körper. Durch einen Ueberschuss von Chlor im directen Sonnenlichte verschwinden die Krystalle, und es entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei noch länger fortgesetzter Einwirkung sich zuletzt wieder in weisse Krystallnadeln verwandelt. Die Natur und Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht bekannt.

Das Methyldioxysulfocarbonat, $C_2H_3O . C_2 (S_4O)$, ist von Desains dargestellt, indem er eine wässerige Lösung von methyloxydsulfokohlensaurem Kali so lange mit einer Lösung von Jod in Holzgeist versetzte, bis sie anfing, sich dauernd schwach zu färben. Dasselbe schied sich dabei in ölartigen Tropfen von obiger Zusammensetzung aus. Diese Bildungsweise ist der des Aethyldioxysulfocarbonats vollkommen analog. Die Verbindung ist sonst nicht weiter untersucht.

Methylseleniet und Methyltelluriet sind noch nicht bekannt.

Methylwasserstoff.

Syn. Methylol, leichter Kohlenwasserstoff, Wasserstoffsubcarburet; auch Sumpfgas und Grubengas genannt.

Zusammensetzung: $C_2H_4 = (C_2H_3)H$. — Es ist ein farb- und geruchloses Gas, welches bis jetzt auf keine Weise, weder durch Druck noch durch starke Temperaturerniedrigung hat condensirt werden können; kaum löslich in Wasser (dasselbe nimmt nur $^1/_{27}$ seines Volumens davon auf), wenig löslicher in Alkohol.

Sein specif. Gewicht beträgt 0,558 (Thomson), und es enthält demnach $^1/_2$ Vol. Methyl und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff, ohne Condensation zu 1 Volumen verbunden:

$^1/_2$ Vol. Methyl	0,519
$^1/_2$ Vol. Wasserstoff	0,034
	0,553.

Das Methylwasserstoffgas ist durch einen flammenden Körper leicht entzündbar und brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme. Zur vollständigen Verbrennung bedarf es 2 Vol. Sauerstoff, womit es 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäure erzeugt. Ein solches Gemenge von 1 Vol. Methylwasserstoff und 2 Vol. Sauerstoff bewirkt beim Entzünden eine noch weit heftigere Explosion als gewöhnliches Knallgas. Dieselbe ist schwächer, aber doch immer noch sehr heftig, wenn man statt der 2 Vol. Sauerstoff gegen 8 Vol. atmosphärische Luft damit mischt und entzündet.

Der Methylwasserstoff ist schwierig vollkommen rein zu erhalten. Am reinsten gewinnt man ihn durch Zersetzung des Methylzinks $(C_2H_3)Zn$ mittelst Wasser: $(C_2H_3)Zn + HO = ZnO + (C_2H_3)H$. Beim Erhitzen von Jodmethyl mit Zink in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre bildet sich Methylzink als eine sehr flüchtige selbstentzündliche Flüssigkeit, die mit Wasser in Berührung unter lebhafter Wärmeentwickelung die obige Zersetzung erleidet. Weit vortheilhafter, jedoch nicht so rein, erhält man es durch Erhitzen von krystallisirtem essigsauren Natron mit Natron-Kalk: $NaO . (C_2H_3)^\frown C_2, O_3 + NaO . HO = (C_2H_3)H + 2 (NaO . CO_2)$. Man mischt 1 Thl. des ersteren mit etwa 4 Thln. des letzteren so innig wie möglich, füllt damit eine weite, am hinteren Ende zugeschmolzene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase so weit an, dass bei horizontaler Lage der über der Mischung bleibende freie Raum eben so gross ist, wie der, den die Mischung selbst einnimmt, und erhitzt vom hinteren Ende an vorsichtig und gelinde mit einer Berzelius'schen Spiritusflamme. Es ist bei aller Vorsicht kaum zu vermeiden, dass sich die Masse etwas grau färbt, und dass mit dem Methylwasserstoff zugleich ein wenig freier Wasserstoff gebildet wird. ne-

ben einem anderen gasförmigen Körper, der durch concentrirte Schwefelsäure absorbirbar ist. Um das entweichende Gas von letzterem zu trennen, leitet man es durch eine Uförmig gebogene mit durch Schwefelsäure befeuchteten Bimssteinstücken gefüllte Röhre, und fängt es dann über Wasser oder Quecksilber auf, wobei natürlich starker Druck dieser Flüssigkeiten zu vermeiden ist, weil sich sonst die erhitzte Glasröhre ausblasen würde. Zum Auffangen des Gases kann man sich des S. 235 abgebildeten Gasometers bedienen. Ich habe ein solches, durch Schwefelsäure gereinigtes Gas untersucht und darin auf 92 Proc. Methylwasserstoff 8 Proc. freies Wasserstoffgas gefunden.

Das Methylwasserstoffgas bildet sich ebenfalls neben Kohlensäure aus dem Alkohol, wenn man dessen Dämpfe durch eine rothglühende Röhre leitet: $2(C_4H_6O_2) = 3(C_2H_3 . H) + 2CO_2$. Ueberhaupt ist es ein fast nie fehlender Bestandtheil der bei der trocknen Destillation organischer kohlenstoffreicher Körper auftretenden gasförmigen Producte. Unter anderen ist das aus Steinkohlen, Oelen oder Holz gewonnene Leuchtgas sehr reich an jenem Gas. Es enthält oft gegen 80 Procent davon. Das ölbildende Gas C_4H_4 selbst zerlegt sich bei starker Rothglühhitze in Kohle, welche sich abscheidet, und in Methylwasserstoff: $C_4H_4 = C_2 + (C_2H_3)H$. Daher kommt es, dass die letzten Producte der trocknen Destillation z. B. von Steinkohlen, wenn die Temperatur sehr hoch geworden ist, wenig oder gar kein ölbildendes Gas mehr enthalten.

In der Natur trifft man das Methylwasserstoffgas häufig an als Product in Verwesung und Fäulniss begriffener organischer Substanzen. In grösster Menge bildet es sich in den Steinkohlenlagern durch eine bis jetzt nicht genügend erklärte, langsam fortschreitende, freiwillige Zersetzung der Steinkohlen. Mit mehr oder weniger Kohlensäure und Stickstoff gemengt, sammelt es sich in den unterirdischen Höhlungen des Flötzgebirges an und ist oft so stark darin comprimirt, dass, wenn die Grubenarbeiter beim Abbau der Kohlenlager einer solchen Stelle nahe kommen, es sich plötzlich Bahn bricht und dann aus den dadurch entstandenen Spalten anhaltend und in desto rascherem Strome hervordringt, je niedriger der Barometerstand ist. — Die im Wesentlichen aus Methylwasserstoff bestehende Gasmischung dieses Ursprungs führt den Namen Grubengas (*Pitgas*). Dadurch, dass es sich in den Steinkohlengruben mit der atmosphärischen Luft mischt, entstehen die den Arbeitern so gefährlichen explosiven Gemenge, schlagende Wetter, feurige Schwaden genannt, welche, durch die Grubenlichter entzündet, so oft die furchtbarsten Explosionen und Zerstörungen verursachen.

Der Gehalt der Grubengase verschiedenen Ursprungs an Methylwasserstoff ist natürlich verschieden, je nachdem sie mehr oder weniger Luft beigemengt enthalten. Fast immer aber ist darin das Verhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff grösser, als in der atmosphärischen Luft, woraus man schliessen darf, dass ein Theil des Sauerstoffs zur Oxydation der Kohlenbestandtheile gedient hat.

Die an vielen Stellen der Erdoberfläche aus dem Boden hervordringenden brennbaren Gase, wahrscheinlich ähnlichen Ursprungs, bestehen im Wesentlichen ebenfalls aus Grubengas. Das von Thomson untersuchte brennbare Gas, welches in der Nähe von Glasgow an dem Ufer eines Baches bei Bedlay hervordringt, und angezündet oft wochenlang fortfährt, mit gelblicher Flamme zu brennen, enthält gegen 88 Procent Methylwasserstoff. Das viel genannte heilige Feuer von Baku ist, nach Hess, ebenfalls entflammtes Grubengas, worin neben Methylwasserstoff nur wenige Procente Stickgas und Kohlensäure und ausserdem noch Dämpfe von Steinöl enthalten sind.

Eine andere, der obigen ähnliche Bildung des Methylwasserstoffs findet auf dem schlammigen Boden stehender Wässer in Folge von Fäulniss der daselbst befindlichen Pflanzenüberreste Statt. Die Gasblasen, welche aus den meisten Sumpfwässern emporsteigen, wenn man den Grund derselben aufrührt, bestehen in der Regel aus Methylwasserstoff und Kohlensäure. Man pflegt dieses Gasgemenge mit dem Namen Sumpfgas zu bezeichnen, und gebraucht auch häufig die Namen Sumpfgas und Grubengas für den gemeinschaftlichen Hauptbestandtheil beider, den Methylwasserstoff selbst.

Das Methylwasserstoffgas ist an und für sich nicht giftig, eingeathmet wirkt es nur, wie der Stickstoff und die Kohlensäure, negativ schädlich, insofern einer damit geschwängerten Luft die zur normalen Respiration nöthige Menge Sauerstoff fehlt. Die ungesunde Beschaffenheit sumpfiger Gegenden wird sicherlich nicht durch den dem stagnirenden Wasser entquellenden Methylwasserstoff verursacht; denn in diesem Falle würden auch die Grubenarbeiter in den Kohlenbergwerken, welche beständig in einer Methylwasserstoff enthaltenden Atmosphäre athmen, an Wechselfieber und ähnlichen Krankheiten leiden, was bekanntlich keineswegs der Fall ist. Wenn daher die in sumpfigen und morastigen Gegenden herrschenden Epidemien, gewiss nicht mit Unrecht, den Ausdünstungen der Sümpfe zugeschrieben werden, so dürfte anzunehmen sein, dass andere, gleichzeitig auftretende, vielleicht schwefel- oder stickstoffhaltige Gase jene Krankheiten erzeugen.

Der Methylwasserstoff gehört zu den einfachsten und zugleich beständigsten organischen Verbindungen. Durch starke elektrische Funken, welche man anhaltend hindurchgehen lässt, wird er theilweise zerlegt, indem das Volumen sich vergrössert, in Wasserstoff und sich ausscheidende mit Terpentinölgeruch behaftete Kohle. Das feuchte Gas erleidet diese Veränderung viel rascher als trocknes. Eine ähnliche partielle Zersetzung erfolgt, wenn man Methylwasserstoff durch eine weissglühende Porzellanröhre leitet. Das austretende Gas besitzt einen brenzlichen Geruch und setzt in einem mit Schwefelsäure gefüllten Gefässe, durch welches man es passiren lässt, ölartige Tropfen ab, die sich mit der Schwefelsäure dunkelbraun färben. Wahrscheinlich enthalten die

selben Phenylwasserstoff, Naphtalin und andere kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe.

Das reine Methylwasserstoffgas wird weder durch Chlorschwefel, Phosphorsuperchlorid oder Antimonsuperchlorid, noch durch Jod, noch durch rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure verändert. — Brom wirkt nur langsam darauf ein. — Mit Chlor vereinigt es sich leicht unter Bildung von Salzsäure und erzeugt damit eine Reihe von Substitutionsproducten, worin der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor vertreten ist. Beide wirken im Dunkeln nicht auf einander ein, dagegen erfolgt die chemische Action leicht im zerstreuten Lichte, und nicht selten mit heftiger Explosion, wenn man ein Gemenge von 1 Vol. Methylwasserstoffgas und 3 Vol. Chlorgas dem hellen Tageslichte aussetzt, momentan, wenn es von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird. Die Heftigkeit dieser Zerlegung lässt sich dadurch vermindern, dass man die Mischung mit einem indifferenten Gase, z. B. Kohlensäure, verdünnt. Auf diese Weise ist es Dumas gelungen, das Methylwasserstoffgas in Kohlensuperchlorid, C_2Cl_4, zu verwandeln, welches man deshalb auch als Trichlormethylchlorür ansehen könnte: $(C_2H_3)H + 8\,Cl = (C_2Cl_3)\,Cl + 4\,HCl$. Diesem Endproducte geht die Bildung von Formylchlorid, $H^\frown C_2, Cl_3$, vorauf. Die Verbindung, welche man durch Austausch von nur 1 Atom Wasserstoff des Methylwasserstoffs gegen Chlor erhält, C_2H_3Cl, hat, wie die Formel zeigt, gleiche Zusammensetzung mit dem Methylchlorid. Doch scheint es mit diesem nicht identisch zu sein. Versuche, welche ich in dieser Richtung mit Varrentrapp anstellte, haben ergeben, dass gleiche trockne Volumen Chlor und Methylwasserstoff, nachdem sie sich im Dunkeln vollkommen gemengt hatten, im zerstreuten Lichte ohne Volumenveränderung ein Gemenge gleicher Volumen von Chlorwasserstoff und einem chlorhaltigen Gase gaben, welches die Zusammensetzung des Methylchlorürs besass, von diesem aber sich wesentlich dadurch unterscheidet, dass es in viel geringerem Maasse von Alkohol gelöst wird. Möglicher Weise ist dieses Product Chlormethylwasserstoff, $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}H$, welches mit dem Methylchlorür gleiche Zusammensetzung hat.

Wenn man erwägt, dass ein Gemenge gleicher Volumen Methylgas und Wasserstoffgas dasselbe specifische Gewicht besitzt, zur Verbrennung dieselbe Menge Sauerstoff erfordert und eben so viel Kohlensäure erzeugt, wie ein gleich grosses Volumen Methylwasserstoff, und wenn man dazu in Betracht zieht, dass überhaupt das Methyl in seinen Eigenschaften dem Methylwasserstoff sehr nahe kommt, so gewinnt die Vermuthung Raum, dass manche Gasgemenge, in denen man Methylwasserstoff gefunden hat, neben diesem oder vielleicht statt desselben ein Gemenge von Methyl und Wasserstoff enthalten. Diese Annahme wird sogar noch durch die von Melsens gemachte Beobachtung unterstützt, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas neben dem Kohlensuperchlorid sich

ausserdem Krystalle von Kohlensesquichlorid, C_2Cl_6, erzeugten, die offenbar nicht vom Methylwasserstoff deriviren, wohl aber von Methyl herrühren können. Dieses Verhalten gegen Chlor und die Diffusionsverhältnisse (mit Anwendung des von Frankland benutzten Diffusionseudiometers) werden über diese allerdings schwierig zu beantwortende Frage am ehesten Aufschluss geben.

Propyl.

Dieses Radical, von der Zusammensetzung C_6H_7, ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt. Wahrscheinlich ist dasselbe unter den flüchtigen ölartigen Producten enthalten, welche sich bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von buttersaurem Kali an dem positiven Pole absondern. Auch die Verbindungen dieses Radicals sind erst wenig studirt. So ist unter anderen das dem Aethyloxyd correspondirende Propyloxyd, C_6H_7O, noch nicht dargestellt. Die wenigen bekannten Propylverbindungen sind aus dem Propylalkohol gewonnen.

Propyloxydhydrat.

Propylalkohol ist erst im vorigen Jahre von Chancel entdeckt und zwar als Bestandtheil des rohen Fuselöls nachgewiesen, welcher bei der Reinigung des aus Weintrebern bereiteten Branntweins in Frankreich gewonnen wird.

Zusammensetzung: $C_6H_7O.HO$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm obstartigem, berauschendem Geruch, leichter als Wasser und darin leicht löslich, obgleich nicht, wie der gewöhnliche Alkohol, in allen Verhältnissen damit mischbar. Es siedet bei 96° C., also bei einer 18° C. höheren Temperatur als das homologe Aethyloxydhydrat. Seine Dampfdichte beträgt 2,02. Dies entspricht der Verbindung von $^1/_2$ Vol. des hypothetischen Propyloxyddampfes und $^1/_2$ Vol. Wasserdampf zu 1 Volumen ohne Condensation:

$^1/_2$ Vol. Propyloxyddampf	1,763
$^1/_2$ Vol. Wasserdampf	0,312
1 Vol. Propyloxydhydratdampf . . .	2,075.

Das von Chancel angewandte Verfahren, den Propylalkohol aus jenem rohen Fuselöl abzuscheiden, ist in den Details noch nicht von ihm beschrieben. Er hat die bei der Destillation grosser Quantitäten desselben zuerst übergehenden Mengen wiederholt rectificirt, dann mit trockenem kohlensauren Kali geschüttelt, darauf noch mit geschmolzenem Aetzkali 24 Stunden digerirt und hiervon abdestillirt. Aus diesem Destillationsproduct erhielt er den Propylalkohol rein und frei von Aethyloxyd-

hydrat, wovon in dem rohen Fuselöl immer noch beträchtliche Mengen enthalten sind.

Beim Vermischen des Propyloxydhydrats mit concentrirter Schwefelsäure entsteht

Propyloxydschwefelsäure.

Wird jene Mischung, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die Salzlösung darauf bei 100° C. zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit siedendem starken Alkohol ausgezogen, so krystallisirt beim Erkalten desselben

Propyloxydschwefelsaures Kali, $KO . SO_3 + C_6H_7O . SO_3$, in feinen, im Wasser leicht löslichen Nadeln aus.

Eine der Aethersulfokohlensäure entsprechende Propylverbindung, an Kali gebunden, das propyloxydsulfokohlensaure Kali, $KO . CS_2 + C_6H_7O . CS_2$, entsteht durch Vermischen einer Lösung von Kalihydrat in Propyloxydhydrat mit Schwefelkohlenstoff.

Propylcyanür.

Syn. Butyronitril. Von Dumas, Malaguti und Leblanc entdeckt.

Zusammensetzung: $C_8H_7N = (C_6H_7) Cy$. — Es ist ein dünnflüssiges Liquidum von angenehm aromatischem, an das Bittermandelöl erinnerndem Geruch von 0,795 specifischem Gewicht bei 12,5° C. Es siedet bei 118,5° C. (108,5° C.?).

Man erhält dasselbe durch Destillation von trocknem buttersauren Ammoniumoxyd oder von Butyramid mit wasserfreier Phosphorsäure, oder auch wenn man die Dämpfe von Butyramid über dunkelrothglühenden Kalk streichen lässt. — Sein Verhalten gegen kochende Kalilauge und Kalium ist dem des Aethylcyanürs entsprechend. Durch erstere wird es in Ammoniak und buttersaures Kali verwandelt; letzteres erzeugt damit Cyankalium nebst einem Gemenge von Wasserstoff und einem gasförmigen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Propylengas, C_6H_6.

Butyl.

Identisch mit dem früher von mir Valyl genannten Radicale der Butylverbindungen, aus denen es sich direct abscheiden lässt. Derselbe Körper findet sich auch unter den Oxydationsproducten der Valeriansäure, welche sich bei der Elektrolyse ihres Kalisalzes am positiven Pole absondern.

Zusammensetzung: C_8H_9. — Das Butyl ist eine leichtbewegliche wasserhelle Flüssigkeit von nicht unangenehmem ätherartigen Geruch und fadem, hintennach brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es hat nur 0,694 specifisches Gewicht bei 18° C., siedet bei 108° C. und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte ist gleich 4,053 gefunden:

4 Vol. Kohlendampf . . .	3,320
9 Vol. Wasserstoffgas . .	0,631
1 Vol. Butyldampf . . .	3,951.

Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender, russender Flamme. Chlorcalcium wird davon in einiger Menge aufgelöst.

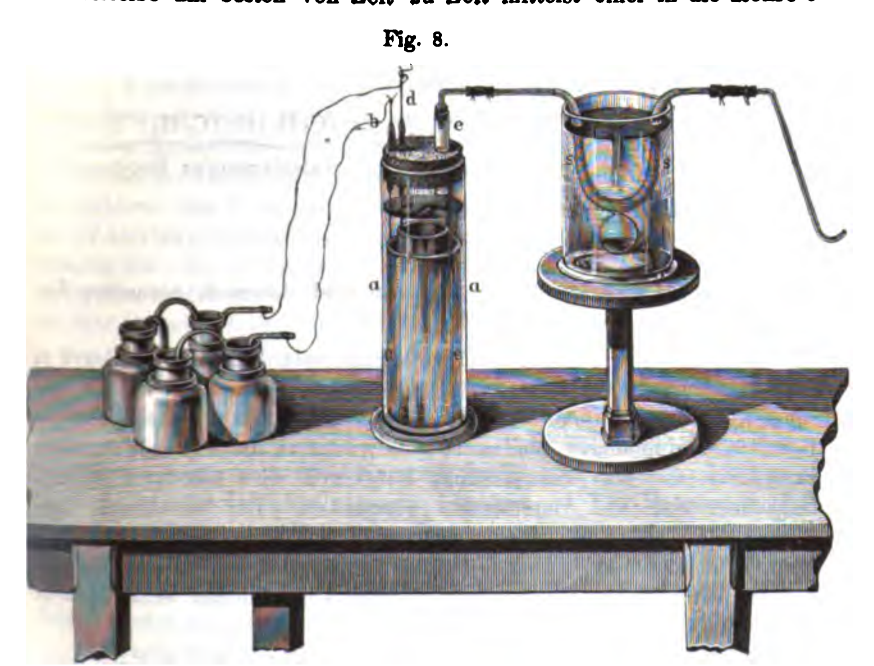
Wurtz hat das Butyl aus Butyljodür durch Einwirkung von Kalium dargestellt. Beide, in einer starken hermetisch verschlossenen Glasröhre mehrere Tage lang auf 100° C. erhitzt, wirken langsam auf einander; das Kalium quillt auf und verwandelt sich endlich in Jodkalium, welches mit Butyl imprägnirt ist. Ein Ueberschuss von Kalium ist nöthig, damit alles Jodbutyl zersetzt werde. Wenn man hernach die Röhre öffnet, so entweicht zuerst Butylengas, C_8H_8, darauf beim gelinden Erwärmen Butylwasserstoffgas, $(C_8H_9)H$, welches sich durch starke Kältemischung zu einem Liquidum condensirt, und zuletzt nach stärkerem Erhitzen bei etwa 105° bis 108° C. Butyl von den angegebenen Eigenschaften, welches sich durch Rectification völlig rein erhalten lässt. — Das Butylen und Butylwasserstoff sind als secundäre Producte einer partiellen Zersetzung des Butyls zu betrachten.

Zur Darstellung des Butyls durch Elektrolyse von valeriansaurem Kali dient zweckmässig der S. 235, Fig. 5 und 6, abgebildete Apparat, oder besser die einfache Vorrichtung Fig. 8. In dem mit einem Kork verschliessbaren Glascylinder *aa* von ohngefähr 12 Zoll Höhe und 2½ Zoll innerem Durchmesser steht ein cylindrisch gebogenes, an der Glaswand anliegendes Kupferblech *cc*, welches in den Kupferdraht *b* ausläuft. Innerhalb desselben befindet sich in geringem Abstande ein anderer aus Platinblech geformter Cylinder, an welchen ein starker Platindraht *d* angelöthet ist, und welcher zur Vermeidung des Contacts mit dem Kupfercylinder auf dem Boden des Gefässes von einem dünnen Glasring umschlossen ist.

So weit die beiden Drähte den Kork passiren, sind sie in dünnen Glasröhrchen mittelst Siegellack eingekittet. Ausserdem umschliesst der Kork noch eine kurze, an beiden Seiten offene Glasröhre *e* von etwa ½ Zoll innerem Durchmesser. Durch diese Röhre wird der Cylinder, nachdem oben der Kork mit Siegellack sorgfältig verkittet ist, bis zu ¾ seiner Höhe mit einer concentrirten wässerigen Lösung von valeriansaurem Kali (die kein Chlorkalium enthalten darf) gefüllt, und dann der Kupferdraht *b* mit dem negativen Pole, der Platindraht *d* mit dem posi-

tiven Pole einer Bunsen'schen galvanischen Batterie von 4 bis 6 Elementen verbunden. An beiden Elektroden findet sogleich lebhafte Gasentwickelung Statt, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheiden sich alsbald gelblich gefärbte ölartige Tropfen ab, deren Menge beständig zunimmt, so dass die Salzlösung schon nach einigen Stunden mit einer 1/4 Zoll hohen Schicht dieser flüchtigen öligen Substanz bedeckt ist. Man hebt dieselbe am besten von Zeit zu Zeit mittelst einer in die Röhre *e*

Fig. 8.



eingesenkten Glaspipette ab. Um auch noch den Theil derselben zu gewinnen, welcher in den entweichenden Gasen abdunstet, leitet man dieselben durch ein Uförmig gebogenes Rohr *s*, welches auf — 16° C. abgekühlt ist. Den Zersetzungsapparat selbst stellt man in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss, damit sich die Temperatur während der Elektrolyse nicht zu sehr erhöhe.

Am negativen Pole wird hierbei, wie besondere Versuche ergeben haben, nur Wasserstoff frei, am positiven Pole tritt kein Sauerstoff auf, sondern statt dessen Kohlensäure, gemengt mit Butylengas (Ditetrylgas): C_4H_8. Die ölartige, ebenfalls am + Pole sich bildende Flüssigkeit ist ein Gemenge von Butyl und valeriansaurem Butyloxyd.

Jene ziemlich complicirt erscheinende Zersetzung lässt sich sehr einfach auf folgende Weise interpretiren. Am + Pole kommt wasserfreie Valeriansäure mit Sauerstoff im *status nascens* in Berührung und wird

von diesem oxydirt, nämlich in Butyl und Kohlensäure verwandelt, von der ein Theil mit dem am — Pole frei werdenden Kali zu kohlensaurem Kali sich verbindet, ein anderer Theil gasförmig entweicht. Ein anderer Theil Sauerstoff wirkt partiell weiter oxydirend auf das Butyl und verwandelt es theils in Butyloxyd, welches sich mit Valeriansäure zu valeriansaurem Butyloxyd verbindet, theils unter Wasserbildung in Butylen:

$$\underbrace{(C_8H_9)^\frown C_2, O_3}_{\text{Valeriansäure}} + O = \underbrace{C_8H_9}_{\text{Butyl}} + 2\,CO_2$$

$$\underbrace{C_8H_9}_{\text{Butyl}} + O + \underbrace{(C_8H_9)^\frown C_2, O_3}_{\text{Valeriansäure}} = \underbrace{(C_8H_9)\,O \cdot (C_8H_9)^\frown C_2, O_3}_{\text{valeriansaures Butyloxyd}}$$

$$\underbrace{C_8H_9}_{\text{Butyl}} + O = \underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen}} + HO.$$

Valeriansaures Butyloxyd und Butylen sind demnach secundäre Zersetzungsproducte des Butyls.

Um letzteres von dem beigemengten valeriansauren Butyloxyd zu scheiden, kocht man das rohe, ölartige Product anhaltend mit alkoholischer Kalilauge in einem so construirten Apparate, dass die sich verflüchtigenden Verbindungen condensirt stets wieder in die siedende Mischung zurückfliessen. Das valeriansaure Butyloxyd wird hierdurch in valeriansaures Kali und Butylalkohol verwandelt. Bei nachheriger Verdünnung mit Wasser scheidet sich dann das Butyl als leichte unlösliche Flüssigkeit ab. Durch Schütteln mit reinem Wasser und wiederholte Rectification über geschmolzenem Chlorcalcium erhält man es leicht rein.

In der Absicht angestellte Versuche, aus dem Butyl direct Butylverbindungen zu gewinnen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Gewöhnliche Salpetersäure oder eine Mischung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure üben auch beim anhaltenden Sieden nur eine sehr geringe Einwirkung aus. Starke rauchende Salpetersäure, besonders nach Zusatz von Schwefelsäure, oxydirt dasselbe nach längerem Kochen vollständig, unter Entwickelung von rothen salpetrigsauren Dämpfen, während das Oel verschwindet. Es entstehen dabei flüchtige Säuren, welche vorzugsweise aus einem Gemenge von Buttersäure und Nitrobuttersäure zu bestehen scheinen.

Trocknes Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht darauf ein. Im zerstreuten Lichte sieht man die Farbe desselben bald verschwinden. Dabei entstehen Salzsäure und wasserstoffärmere, chlorhaltige Substitutionsproducte, aber keineswegs Butylchlorür. Die stärkere Affinität des Chlors zu den einfachen Wasserstoffatomen des Butyls überwiegt hier offenbar die Verwandtschaft desselben zu der ganzen Atomgruppe des Butyls.

Ein Ueberschuss von Chlor verwandelt dasselbe zuletzt in eine schwer bewegliche, fast zähe Masse. — Brom verhält sich ähnlich wie Chlor, doch wirkt es langsamer ein. — Jod wird davon in Menge aufgelöst, aber ohne sich damit zu verbinden. — Auch Schwefel verändert es nicht.

Die Butylverbindungen sind im Allgemeinen noch wenig gekannt.

Butyloxydhydrat.

Syn. Valyloxydhydrat; Butylalkohol. — Von Wurtz 1852 im rohen Kartoffelfuselöl entdeckt. Es soll besonders in einigen Sorten des käuflichen Fuselöls enthalten sein, welches bei der Destillation der gegohrenen Runkelrübenmelasse als Nebenproduct erhalten wird.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)O.HO$. — Das Butyloxydhydrat ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Amyloxydhydrats erinnert, jedoch weniger unangenehm und mehr weinartig ist. Es ist leichter als Wasser, leichter beweglich als Amyloxydhydrat, siedet bei 109° C. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,8032 bei 18,5° C., seine Dampfdichte 2,589 (Wurtz):

$^1/_2$ Vol. Butyloxyd	2,247
$^1/_2$ Vol. Wasserdampf . . .	0,312
1 Vol. Butyloxydhydrat . .	2,559.

Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Im Wasser ist es viel leichter löslich als Amyloxydhydrat. 1 Thl. Butyloxydhydrat löst sich vollständig in $10^1/_2$ Thln. Wasser von 18° C. Auf nachherigen Zusatz von Chlorcalcium, Kochsalz oder überhaupt von einem in Wasser leicht löslichen Salze wird es zum grössten Theile als leichtere, ölartige Schicht wieder ausgeschieden.

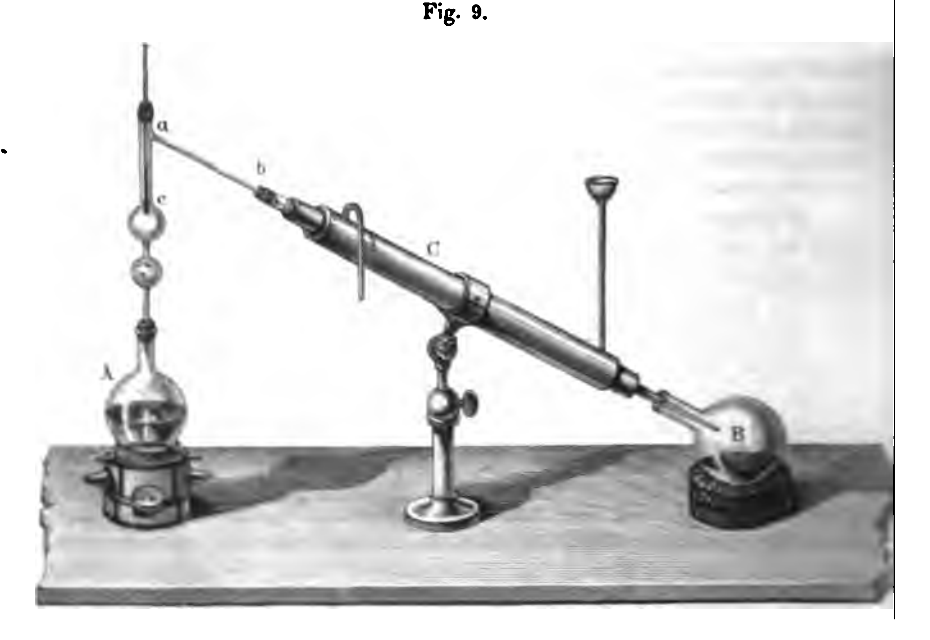
Während bei den gewöhnlichen Sorten des käuflichen Fuselöls, welches nur aus Amyloxydhydrat, Alkohol und Wasser besteht, und daher bei ohngefähr 80° C. zu sieden beginnt, die Siedetemperatur, wenn sie 100° C. überschritten hat, langsam, aber gleichmässig bis auf 132° C. (Siedepunkt des Amyloxydhydrats) steigt, bleibt, nach Wurtz, die Siedetemperatur eines solchen rohen Fuselöls, welches ausserdem Butyloxydhydrat enthält, zwischen 108° und 114° C. einige Zeit stationär. Um daraus letzteres zu gewinnen, unterwirft man dieses Fuselöl der fractionirten Destillation, dergestalt, dass man die zwischen 80° und 105° C. übergehende Portion, dann das, was zwischen 105° und 115° C., und endlich, was zwischen 115° und 125° C. überdestillirt, gesondert auffängt. Das erste Drittel ist besonders reich an Alkohol, von dem es zum grössten Theile durch Schütteln mit Wasser befreit wird. Die ungelöst bleibende, obenauf schwimmende ölige Schicht rectificirt man für sich zu wiederholten Malen, fängt dabei jedesmal das besonders auf, was über 104° C. abdestillirt, und fügt diese Producte zu dem zweiten Drittheile, welches zwischen 105° und 115° C. überging. Dasselbe geschieht mit

den für sich gesammelten ersten Portionen, welche durch wiederholte Rectificationen des vorhin zwischen 115° und 125° C. siedenden letzten Drittheils erhalten sind.

Man erhält so eine ansehnliche Quantität einer vorzugsweise aus Butyloxydhydrat bestehenden Flüssigkeit, die aber ausserdem noch Wasser, Alkohol und Amyloxydhydrat enthält. Um sie weiter zu reinigen, lässt man sie 24 Stunden lang mit concentrirter kaustischer Kalilauge sieden, am besten in einer Retorte mit aufwärts gekehrtem Halse, der mit dem unteren Theile eines Liebig'schen Kühlapparates luftdicht verbunden ist, so dass darin die Dämpfe vollständig condensirt werden, und in tropfbar flüssigem Zustande wieder zurückfliessen. Nachdem die Flüssigkeit so hinreichend lange mit der Kalilauge im Sieden erhalten ist, bringt man die Retorte in die gewöhnliche Lage, und destillirt das unreine Butyloxydhydrat ab. Man lässt darauf dieses Product 24 Stunden lang mit dem halben Gewichte Aetzkalk in Berührung, welches ihm das beigemengte Wasser entzieht, destillirt nach dieser Zeit davon ab und unterwirft die Flüssigkeit so lange oft wiederholten Rectificationen, bis man das Butyloxydhydrat rein und von constantem Siedepunkte (109° C.) erhält.

Um diese zeitraubenden Rectificationen bedeutend abzukürzen, bedient sich Wurtz der Fig. 9 abgebildeten sehr einfachen Vorrichtung.

Fig. 9.



welche auch in vielen anderen Fällen eine vortheilhafte Anwendung finden wird. Auf dem Kolben *A*, welcher die zu destillirende Flüssigkeit ent-

hält, befindet sich statt der gewöhnlich angewandten kurzen, knieförmig gebogenen Verbindungsröhre ein längeres verticales Glasrohr mit einem Kork luftdicht aufgesetzt, welches in der Mitte einmal oder, wie die Figur zeigt, an zwei Stellen kugelförmig erweitert ist. Der obere Theil desselben muss weiter sein als die untere Hälfte, und zwar weit genug, um einen Kork mit Thermometer aufzunehmen, dessen Quecksilberbehälter bis etwa *c* hinabreicht. Oben, seitlich bei *a*, ist ferner eine Glasröhre *ab* unter einem etwas spitzen Winkel angeblasen, die andererseits in den Kühlapparat *C* mündet.

Man erhitzt nun die in dem Kolben *A* befindliche Flüssigkeit zuerst so stark, dass die Quecksilbersäule des eingesenkten Thermometers nicht ganz bis 109° C. steigt. Es destilliren dann alle flüchtigen Producte (Wasser und Alkohol) über, während die weniger flüchtigen, Butyloxydhydrat und Amyloxydhydrat, sich in dem unteren Theile der Röhre, namentlich in den eine grössere kalte Oberfläche darbietenden Kugeln, condensiren und wieder zurückfliessen. Wenn unter diesen Verhältnissen wenig oder nichts mehr in die Vorlage übergeht, wird letztere gewechselt und die Flüssigkeit in dem Kolben *A* so stark erhitzt, dass das Thermometer 109° C. oder etwas mehr zeigt. Was hierbei überdestillirt, ist ziemlich reines Butyloxydhydrat, der grösste Theil des schwerer flüchtigen Amyloxydhydrats bleibt in dem Destillationsgefässe zurück. Die Vorlage *B*, worin man jenes auffängt, wählt man zweckmässig von gleicher Grösse, wie das Gefäss *A*, so dass man daraus unmittelbar eine zweite fractionirte Destillation vornehmen kann, selbst ohne den Kork wechseln zu müssen. Nach einige Male wiederholten Rectificationen erhält man das Butyloxydhydrat rein und von den oben angegebenen Eigenschaften.

Was die Entstehung desselben betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass es eben so wie das Aethyloxydhydrat direct durch Gährung des Zuckers erzeugt wird; doch ist es unbekannt, welche Umstände seine Bildung begünstigen. Dieselbe lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$2\underbrace{(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Zucker}} = 2\underbrace{(C_8H_9O.HO)}_{\text{Butyloxydhydrat}} + 8CO_2 + 4HO.$$

Das chemische Verhalten des Butyloxydhydrats ist dem des gewöhnlichen Alkohols ganz analog. — Kalium entwickelt daraus unter Erhitzung Wasserstoffgas, anfangs sehr lebhaft, hernach langsamer, und es bildet sich Butyloxyd-Kali, $KO.C_{10}H_{11}O$, welches zuletzt anfängt zu krystallisiren. — Lässt man es tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat oder bis 250° C. erhitzten Natron-Kalk fallen, so entsteht daraus unter Wasserstoffentwickelung buttersaures Alkali. — Schwefelsäure wirkt sehr lebhaft auf das Butyloxydhydrat ein; mischt man letzteres mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure vorsichtig durch langsames Eingiessen und unter Abkühlung von aussen, so vereinigen sich beide zu

Butyloxydschwefelsäure. Vernachlässigt man jene Vorsichtsmaassregeln, so bewirkt die dann erfolgende starke Erhitzung eine weitere Zersetzung. Schweflige Säure wird frei und flüssige Kohlenwasserstoffe scheiden sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche ab. Wird Butyloxydhydrat mit mehr als seinem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure rasch gemischt und die Mischung alsdann gelinde erwärmt, so erfolgt dieselbe Zersetzung, welche der gewöhnliche Alkohol beim Erhitzen mit 4 Thln. Schwefelsäure erleidet; die dem ölbildenden Gase correspondirende Verbindung, das Butylen, C_8H_8, entweicht gasförmig, zugleich mit schwefliger Säure und Kohlensäure. — Chlorcalcium löst sich in Butyloxydhydrat auf und giebt damit eine krystallinische Verbindung. Auch frisch geschmolzenes Chlorzink wird davon aufgenommen. Wird die dadurch entstehende syrupartige Flüssigkeit mit überschüssigem Chlorzink erhitzt, so erfolgt Zersetzung, wobei sich verschiedene flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe bilden. Anfangs entweicht ziemlich reines Butylengas, dem sich später immer mehr Butylwasserstoff beimengt. Die weniger flüchtigen flüssigen Producte, welche meist in der Retorte, auf der erhitzten Mischung schwimmend, zurückbleiben, sind theils Polymere von Butylen mit bedeutend höherem Atomgewicht, theils wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe, aus deren Auftreten sich auch die Bildung von Butylwasserstoff erklären lässt. — Ueber das Verhalten des Butyloxydhydrats gegen fünffach Chlorphosphor vergl. Butylchlorid.

Butyloxyd.

Butyläther. — Zusammensetzung: $(C_8H_9)O$. — Dieses Liquidum ist bis jetzt noch nicht im reinen Zustande bekannt. Wurtz, der es auf zweierlei Weise darzustellen versuchte, erhielt es stets mit Butyloxydhydrat verunreinigt, von dem es schwer zu trennen ist. Nach Wurtz' Mittheilungen besitzt das Butyloxyd einen süssen Geruch und siedet bei 100° C.

Es bildet sich beim Vermischen von Butyljodür mit einer Auflösung von Butyloxyd-Kali in Butyloxydhydrat. Bei nachheriger Destillation der Mischung geht zuerst zwischen 100° und 104° C. Butyloxyd über, aber noch mit Butyloxydhydrat gemengt. Wendet man statt dieser verdünnten Lösung von Butyloxyd-Kali eine möglichst concentrirte an, wie man sie durch Sättigen von Butyloxydhydrat mit Kalium, zuletzt in der Wärme, erhält, so erfolgt auf Zusatz von Butyljodür eine lebhafte Reaction, und statt des Butyloxyds erhält man als secundäre Zersetzungsproducte Butyloxydhydrat und Butylen: $2\,C_8H_9O = C_8H_9O.HO + C_8H_8$. Ferner hat Wurtz das Butyloxyd durch Zersetzung des Butyljodürs mittelst trocknem Silberoxyd erhalten, welche in einem verschlossenen Gefässe bei ohngefähr 100° C. erfolgt. Aber auch in diesem Falle entstehen noch Nebenproducte, nämlich Butyloxydhydrat, kohlensaures Butyloxyd und Wasser. Kohlensäure und Wasser scheinen hier durch totale

Zerstörung eines Theils des ursprünglich gebildeten Butyloxyds durch den Sauerstoff des Silberoxyds erzeugt zu sein. Die Entstehung des Butyloxydhydrats ist aus dem Zusammentreffen von Butyloxyd und Wasser im *status nascens* leicht erklärt.

Die Verbindungen des Butyloxyds sind denen des Aethyloxyds vollkommen analog. Von dem Butyloxyd-Kali ist bereits S. 285 die Rede gewesen. Ueber seine sonstigen Eigenschaften sind genauere Angaben nicht vorhanden.

Butyloxyd-Aethyloxyd.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_8H_9O$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, siedet zwischen 78° und 80° C.; sein specifisches Gewicht beträgt 0,7507.

Man erhält dasselbe durch Behandlung von Aethyljodür im Ueberschuss mit Butyloxyd-Kali in der Kälte. Die Zersetzung ist nach zwei bis drei Tagen beendet. Wird alsdann die Masse in einer Retorte erhitzt, so geht zuerst eine kleine Menge Aethyljodür über, hernach folgt das Butyloxyd-Aethyloxyd. Was später über 95° C. abdestillirt, ist besonders reich an Butyloxydhydrat. Löst man in diesem letzten Antheile Kalium auf, und versetzt ihn darauf mit jenem an Aethyljodür reichen ersten Producte, so erhält man eine neue Quantität des Butyloxyd-Aethyloxyds. Dieses wird abdestillirt und bei nachheriger Rectification das gesondert aufgefangen, was bei 78° bis 80° C. übergeht.

Butyloxydschwefelsäure.

Das schwefelsaure Butyloxyd entsteht durch Behandlung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Butyljodür unter Wärmeentwickelung, die durch Abkühlung von aussen möglichst vermieden werden muss. Es ist aber so unbeständig, dass es sich nach kurzer Zeit von selbst zersetzt, in Schwefelsäure, schweflige Säure, einen gefärbten dickflüssigen Kohlenwasserstoff und eine Säure, deren Barytsalz beim Abdampfen im Vacuum zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Auch die Butyloxydschwefelsäure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt. Diese entsteht durch allmäligen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu dem gleichen Volumen Butyloxydhydrat.

Man überlässt die saure Mischung 24 Stunden lang sich selbst, und verdünnt sie darauf mit Wasser. War bei dem Vermischen des Butylalkohols mit Schwefelsäure Erhitzung vermieden, so ist diese verdünnte Lösung, welche ein Gemenge von Schwefelsäure und Butyloxydschwefelsäure enthält, ziemlich klar.

Butyloxydschwefelsaures Kali: $KO . SO_3 + C_8H_9O . SO_3$. Wenn man jene rohe Butyloxydschwefelsäure mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt, mit trocknem kohlensauren Kali neutralisirt, die

Salzlösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, und darauf die trockne Masse mit siedendem Alkohol auszieht, so scheidet sich beim Erkalten der abfiltrirten Flüssigkeit das gelöste butyloxydschwefelsaure Kali in grossen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Es ist im Wasser sehr leicht löslich und wird auch von kochendem Alkohol in ziemlicher Menge aufgenommen. Kalter Alkohol löst nur wenig davon auf, so dass man es aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol fällen kann. Wird diese mit Kalilauge gekocht, so bildet sich schwefelsaures Kali und Butyloxydhydrat.

Butyloxydschwefelsaurer Baryt, $BaO.SO_3 + C_8H_9O.SO_3 + 2HO$, wird wie das Kalisalz dargestellt. Man verdünnt die rohe Butyloxydschwefelsäure mit dem zehnfachen Volumen Wasser, neutralisirt mit geschlämmtem kohlensauren Baryt, und dampft die vom unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung des butyloxydschwefelsauren Salzes im Wasserbade ein. Wenn sich auf der Oberfläche eine Salzhaut zeigt, lässt man erkalten, worauf das Salz in grossen, sehr weissen rhomboidalen Blättern auskrystallisirt, die sich fettig anfühlen. Dieselben enthalten zwei Atome Krystallwasser, welche bei 100° C. oder im Vacuum weggehen.

Butyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO.SO_3 + C_8H_9O.SO_3$, wie die vorige Verbindung dargestellt, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen perlmutterglänzenden Lamellen. Die Krystalle enthalten kein Wasser. In wässeriger Lösung hat das Salz grosse Neigung, an den Wänden der Abdampfgefässe hinaufzukriechen.

Salpetersaures Butyloxyd.

Zusammensetzung: $C_8H_9O.NO_5$. — Es ist ein farbloses, im Wasser untersinkendes Liquidum von anfangs süssem, hernach pikantem aromatischen Geschmack, siedet bei ohngefähr 130° C., ist entzündlich und brennt mit fahler Flamme. Von alkoholischer Kalilauge wird es unter Abscheidung von salpetersaurem Kali zersetzt. Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung darauf.

Nach Wurtz wird es auf folgende Weise erhalten. Einige Gramme geschmolzenes und darauf gepulvertes salpetersaures Silberoxyd werden mit etwas zuvor geschmolzenem Harnstoff vermischt und dann in einer Retorte mit Butyljodür übergossen, von dem man etwas weniger anwenden muss, als zur völligen Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds erforderlich ist. Im Augenblicke des Vermischens erfolgt eine sehr lebhafte Reaction, und die Masse erhitzt sich so stark, dass sofort ein Theil des gebildeten salpetersauren Butyloxyds überdestillirt. Den anderen Theil destillirt man hernach aus einem auf 140° bis 150° C. erhitzten Oelbade ab. Das Uebergegangene wird mit schwach alkalischem Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Man darf bei obiger Darstellung nicht zu grosse Quantitäten auf

einmal, und namentlich keinen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, anwenden; denn die Reaction würde zu stürmisch und die Bildung rother salpetrigsaurer Dämpfe nicht zu vermeiden sein.

Kohlensaures Butyloxyd.

Zusammensetzung: $C_8H_9O \cdot CO_2$. — Es ist ein klares, farbloses Liquidum von sehr angenehmem, dem des kohlensauren Aethyloxyds ähnlichem Geruch; es ist leichter als Wasser, siedet bei 190° C. Mit wässerigem Ammoniak zersetzt es sich in Butyloxydhydrat und carbaminsaures Butyloxyd.

Seine Bildung ist der des salpetersauren Butyloxyds analog. Man erhitzt ein Gemenge von 12 Grm. trocknem kohlensauren Silberoxyd mit ebenso viel Butyljodür in einer hermetisch verschlossenen Röhre von starkem Glas zwei Tage lang im Wasserbade. Beim Oeffnen derselben entweicht nachher etwas Kohlensäure und Butylengas. Das gebildete kohlensaure Butyloxyd destillirt in höherer Temperatur durch Erhitzen im Oelbade ab. Was über 180° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen und aufs Neue rectificirt, bis man es von constantem Siedepunkte 190° C. erhält.

Butylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)Cl$. — Es ist ein farbloses Liquidum von ätherartigem, zugleich an Chlor erinnerndem Geruch, in Wasser unlöslich und leichter als dieses; siedet bei ohngefähr 70° C.

Es entsteht durch Sättigen von Butyloxydhydrat mit Salzsäuregas, und zwar in ziemlicher Quantität, wenn man diese saure Flüssigkeit in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. erhitzt. Sie wird hernach wiederholt mit Wasser behandelt, der unlösliche Theil über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Was zwischen 70° und 75° C. übergeht, ist ziemlich reines Butylchlorür. — Man erhält diese Verbindung auch durch Behandlung von Butyloxydhydrat mit fünffach Chlorphosphor, $C_8H_9O.HO + PCl_5 = C_8H_9Cl + P(O_2Cl_3) + HCl$. Beim Vermischen beider erfolgt eine sehr lebhafte Reaction und bedeutende Wärmeentwickelung. Es ist rathsam, dieselbe durch Abkühlung von aussen, sowie dadurch zu mässigen, dass man das Butyloxydhydrat in kleinen Mengen in den das Phosphorsuperchlorid enthaltenden langhalsigen Kolben einträgt. Statt der letzteren Verbindung kann man sich auch des Phosphoroxychlorids mit Vortheil bedienen, welches weniger energisch einwirkt. Man überlässt das erhaltene flüssige Gemisch 24 Stunden lang sich selbst, und unterwirft es hernach der Destillation, wobei das, was unter 100° C. übergeht, gesondert aufgefangen wird. Die weitere Behandlung dieses Destillats zum Zweck der Reinigung des Butylchlorürs ist dieselbe, wie vorhin angegeben.

Butylbromür.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)Br$. — Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie das Butylchlorür; siedet bei 89° C. Sein specif. Gewicht ist 1,274 bei 16° C.; seine Dampfdichte gleich 4,72 (Wurtz):

$^1/_2$ Vol. Butyl	1,975
$^1/_2$ Vol. Brom	2,764
1 Vol. Butylbromür	4,739.

Die Darstellung des Butylbromürs hat Wurtz auf folgende Weise bewerkstelligt. Man löst zuerst einige Tropfen Brom in Butyloxydhydrat und schüttelt diese Lösung mit einem Stückchen Phosphor, bis sie wieder entfärbt ist. Man trägt alsdann aufs Neue Brom und hernach wieder Phosphor ein, und fährt in dieser Weise, unter häufiger Abkühlung des Gefässes, fort, bis die Menge des verbrauchten Broms dem Gewicht des angewandten Butyloxydhydrats gleich ist. Diese durch Bromwasserstoffsäure nun stark rauchende Flüssigkeit wird der fractionirten Destillation unterworfen, und dabei nur das, was unter 100° C. übergeht, in einer Wasser enthaltenden Vorlage aufgefangen. Das auf dem Boden derselben unter dem Wasser sich ansammelnde Butylbromür wird noch einige Male mit frischem Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Was bei 89° C. übergeht, ist reines Butylbromür.

Kalium wirkt in der Kälte nur langsam darauf ein, aber beim Erhitzen erfolgt eine sehr lebhafte Reaction, unter Bildung von Bromkalium. Das Butyl, welches hierbei frei werden müsste, zerlegt sich in Butylen und Butylwasserstoff. — Ammoniak verbindet sich mit dem Butylbromür in der Kälte langsam zu Butylammoniumbromür.

Butyljodür.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)J$. — Das Butyljodür ist eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht löst, am Lichte rasch bräunt. Sein specif. Gewicht beträgt 1,604 bei 19° C. Seine Dampfdichte ist gleich 6,217 gefunden:

$^1/_2$ Vol. Butyl	1,975
$^1/_2$ Vol. Joddampf	4,383
1 Vol. Butyljodür	6,358.

Es siedet bei 121° C. Wird es aber zugleich mit Wasser destillirt, so geht der grösste Theil bei ohngefähr 89° C., und zwar merkwürdiger Weise nur mit wenig Wasser, über. — Es ist schwer entzündlich und scheidet beim Verbrennen Jod in violetten Dämpfen aus.

Seine Darstellung geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Butyl-

bromürs; es ist übrigens nicht nöthig, das Jod allmälig in kleinen Mengen in das Butyloxydhydrat zu bringen, weil es auf den Phosphor eine viel weniger energische Einwirkung ausübt als das Brom. Man löst in einer Retorte $1^1/_2$ Thle. Jod in 1 Thl. Butyloxydhydrat auf, und trägt darauf unter beständiger äusserer Abkühlung Phosphor in kleinen Stückchen ein, im Ganzen etwa den zehnten Theil vom Gewichte des Jods. Die ersten Phosphorstückchen bewirken eine ziemlich lebhafte Reaction; die Flüssigkeit erhitzt sich und giebt etwas Jodwasserstoffsäure aus. Später muss man dagegen erwärmen, damit die letzten Antheile des Jods sich mit dem Phosphor verbinden, und um dann weiter die Zersetzung des Jodphosphors mit dem im Ueberschuss vorhandenen Butylalkohol zu unterstützen. Die dunkle Farbe der Mischung geht währenddem allmälig in Gelbbraun über, und gleichzeitig entweicht daraus Jodwasserstoffsäure in Strömen, die man zweckmässig in kaltes Wasser leitet, unter dem sich etwas Butyljodür ansammelt. Wenn zuletzt die Farbe des Jods völlig verschwunden ist und sich die Flüssigkeit in vollem Sieden befindet, lässt man erkalten, mischt diesen Rückstand mit dem in der Vorlage befindlichen jodwasserstoffsauren Wasser, worin sich der unzersetzte Butylalkohol leichter als in reinem Wasser löst, wäscht alsdann die ungelöste untere Schicht mit destillirtem Wasser, decantirt und trocknet über Chlorcalcium. Das so erhaltene Product enthält gewöhnlich noch Butyloxydhydrat beigemengt, von dem es sich durch Destillation nicht trennen lässt. Um es davon zu befreien, löst man am besten in der Wärme Jodphosphor *) darin auf. Wenn sich derselbe nach dem Erkalten in rothen Prismen ausscheidet, so kann man sicher sein, dass alles Butyloxydhydrat in Butyljodür umgewandelt ist. Man destillirt alsdann bis zur Trockne, wäscht das Destillat mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt, wobei man das zwischen 118° und 122° C. Uebergehende gesondert auffängt. Dies ist reines Butyljodür.

Wässerige Kalilauge greift das Butyljodür selbst beim Sieden schwierig an; alkoholische Kaliflüssigkeit zerstört es leicht unter Bildung von Jodkalium und Butyloxydhydrat (Wurtz; wahrscheinlicher Butyloxyd-Aethyloxyd). — Die Leichtigkeit, womit das Jod vom Butyl auf das Silber verschiedener Silbersalze sich übertragen lässt, macht das Butyljodür zu einem vortrefflichen Mittel zur Darstellung der verschiedenen zusammengesetzten Butyläther. Salpetersaures, kohlensaures, essigsaures

*) Wurtz bereitet den hierzu angewandten Jodphosphor auf folgende Weise. Zu einem Stück trocknem Phosphor, welcher sich auf dem Boden eines kleinen Gefässes befindet, wird sein acht- bis zehnfaches Gewicht Jod gebracht. Unter Feuererscheinung verbinden sich beide zu einem dunkeln Liquidum, welches man noch einige Augenblicke unter Schütteln erhitzt. Man giesst es darauf in einen Mörser und trennt es so von dem überschüssigen rothen festen Phosphor. Beim Erkalten gesteht der Jodphosphor zu einer krystallinischen Masse, die sich leicht pulvern lässt und ein zinnoberrothes Pulver giebt.

Butyloxyd u. a. werden direct durch Behandlung von Butyljodür mit den Silberverbindungen jener Säuren gewonnen.

Butylcyanür.

Valeronitril. — Von Schlieper 1846 entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)C_2N$. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von brennend aromatischem Geschmack und bitterem, dem Bittermandelöl ähnlichem Geruch. Es reagirt neutral, löst sich im Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge auf, ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; und ist ausgezeichnet durch seine stark das Licht brechende Eigenschaft. Sein specif. Gewicht beträgt 0,81. Es siedet bei 125° C. Erhitzt mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, entflammt es und brennt mit weisser leuchtender Flamme, ohne zu russen. Seine Dampfdichte beträgt 2,892 (Guckelberger):

$^1/_2$ Vol. Butyldampf	1,975
$^1/_2$ Vol. Cyangas	0,898
1 Vol. Butylcyanürdampf . .	2,873.

Man erhält das Butylcyanür, nach Dumas, durch Erhitzen von festem valeriansauren Ammoniumoxyd oder von Valeramid mit wasserfreier Phosphorsäure, unter Ausscheidung von Wasser (vergl. Aethylcyanür S. 193). — Es bildet sich ferner neben vielen anderen Producten: Blausäure, Essigsäure, Valeriansäure und Benzoësäure, durch Oxydation des Leims, sowie auch des Caseïns, mittelst Chromsäure. — Zu seiner Darstellung aus Leim empfiehlt Schlieper folgendes Verfahren:

Man lässt 2 Thle. gewöhnlichen Tischlerleim in 50 Thln. Wasser aufquellen, fügt dann 12 bis 15 Thle. Schwefelsäure hinzu, worauf sich der Leim durch die erfolgende Erwärmung mit Leichtigkeit zertheilt, lässt wieder erkalten, giesst diese Mischung in eine mit guter Kühlvorrichtung versehene Retorte, worin sich 8 Thle. fein gepulvertes, saures chromsaures Kali befinden, und destillirt. Die Destillation geht ruhig von Statten, während sich die Flüssigkeit immer tiefer grün färbt von schwefelsaurem Chromoxyd; sie wird erst dann unterbrochen, wenn zuletzt die Masse anfängt, stark zu schäumen. Das weissliche trübe, stark saure und nach Blausäure riechende Destillat wird über Quecksilberoxyd rectificirt, und das dabei zuerst übergehende, stark nach ätherischen Oelen riechende Product gesondert aufgefangen. Wenn man mit letzterem wieder auf dieselbe Weise verfährt, und die zuerst übergehende Portion jedesmal wieder für sich rectificirt, zuletzt bei gelinder Wärme über Magnesia, um beigemengte Benzoësäure zurückzuhalten, dann das milchige, allmälig Oeltropfen absetzende Product durch Chlorcalcium entwässert, so steigt bei darauf folgender Destillation der Siedepunkt des so abgeschiedenen Oels von 68° C. allmälig auf 110° C. Man wechselt dann die Vorlage, und fängt das zwischen 110° und 140° C. Uebergehende gesondert auf.

Durch fractionirte Destillation dieses Productes erhält man das Butylcyanür von ziemlich constantem Siedepunkt (124° bis 127° C.).

In seinem chemischen Verhalten stimmt das Butylcyanür mit den Cyanüren der anderen Aetherradicale ziemlich überein. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht daraus valeriansaures Kali und Ammoniak. Eine ähnliche Zersetzung bewirkt Schwefelsäure. — Kalium zerlegt es unter Bildung von Cyankalium in Wasserstoffgas und einen nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoff. — Chlor und Brom wirken im Sonnenlichte lebhaft darauf ein, unter Bildung von Wasserstoffsäuren.

Mit dem Namen Valeracetonitril hat Schlieper eine flüchtigere Flüssigkeit belegt, welche bei der Rectification des rohen Butylcyanürs zwischen 68° und 71° C. übergeht, und den grösseren Theil desselben ausmacht. Sie ist schwierig ganz vom Butylcyanür zu trennen. Schlieper fand diese Substanz nach der Formel: $C_{26}H_{24}N_2O_6$ zusammengesetzt, was einer Verbindung von 3 At. Essigsäurehydrat mit 4 At. Butylcyanür entsprechen würde, die freilich nicht sehr wahrscheinlich ist.

Dieses Valeracetonitril ist eine das Licht stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt 0,79. Es siedet zwischen 68° und 71° C., brennt mit wenig leuchtender Flamme, ist im Wasser ziemlich löslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. — Beim Kochen mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure erleidet es eine ähnliche Zersetzung, wie das Butylcyanür, nur dass neben Valeriansäure zugleich noch Essigsäure gebildet wird.

Butylwasserstoff.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)H$. — Es ist ein farbloses, leicht entzündliches und mit leuchtender Flamme verbrennendes Gas, welches sich durch starke Erkältung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensiren lässt. In Alkohol ist es leicht löslich, wird von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirt. — Man erhält diese Verbindung nebst anderen Producten beim Erhitzen einer Mischung von Chlorzink und Butyloxydhydrat (s. S. 286), sowie auch neben Butylen durch partielle Umsetzung der Elemente des Butyls, wenn man dieses aus dem Butyljodür mittelst Kalium abscheidet.

Amyl.

Radical des sogenannten Fuselöls. Von Frankland entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}$. — Das Amyl ist eine farblose, klare Flüssigkeit von schwachem ätherischen Geruch und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Bei einer Temperatur von — 30° C. wird es dick-

flüssig, aber noch nicht fest. Es siedet bei 155° C., also bei einer um 47 Grade höheren Temperatur, als das homologe Radical Butyl. Es lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht entflammen, wird es aber erhitzt, so brennt sein Dampf beim Entzünden mit weisser, russender Flamme. Sein specif. Gewicht beträgt 0,7704 bei 11° C., seine Dampfdichte 4,899 (Frankland):

5 Vol. Kohlendampf . . .	4,150
11 Vol. Wasserstoffgas . .	0,759
1 Vol. Amyldampf . . .	4,909.

Das Amyl ist von Frankland auf dieselbe Weise bereitet, wie oben beim Methyl und Aethyl angegeben wurde, nämlich durch Zersetzung des Amyljodürs mittelst Zink bei erhöhter Temperatur. Da das Zink vom Jodamyl, dessen Eigenschaften weiter unten beschrieben sind, schwierig angegriffen wird, und das Jodamyl bei zu starkem Erhitzen leicht in Jodwasserstoff und Amylen zerfällt, so bediente sich Frankland zu obiger Zersetzung, statt des reinen Zinks, des Zinkamalgams, welches den Vortheil gewährt, dass es immer eine frische metallische Oberfläche darbietet, und dass es schon bei der Siedetemperatur des Jodamyls das Jod daraus abscheidet.

Man bringt in eine an einem Ende zugeschmolzene starke Glasröhre von etwa $^3/_4$ Zoll Durchmesser und 14 Zoll Länge eine $1^1/_2$ Zoll hohe Schicht von teigartigem Zinkamalgam, welche noch mit einer 2 Zoll hohen Lage granulirten Zinks bedeckt wird, füllt darauf $^3/_4$ bis 1 Unze Jodamyl ein und zieht die Röhre an dem oberen Ende zu einer feinen offenen Spitze aus, die man in dem Augenblick mit dem Löthrohr zuschmilzt, wenn durch kurzes Kochen der eingeschlossenen Flüssigkeit die Luft ausgetrieben ist. Die Röhre wird alsdann 8 Zoll tief in ein Oelbad eingetaucht und dieses einige Stunden auf einer Temperatur von 160° bis 180° C. erhalten. Nach dem Erkalten wird das ausgezogene Ende so weit abgeschnitten, dass man bequem 1 bis 2 Gramm Kalium einbringen kann, und, wenn dies geschehen, abermals zugeschmolzen und die Röhre derselben Temperatur noch einmal eine Stunde lang ausgesetzt. Der Zusatz von Kalium hat hauptsächlich den Zweck, die letzten Spuren von Amyljodür vollständig zu zersetzen.

Nach vollständiger Abkühlung schneidet man den oberen Theil der Röhre ab, setzt darauf mittelst eines Korkes eine gebogene Glasröhre, welche in eine mit Kältemischung umgebene Vorlage führt, und taucht dann die Zersetzungsröhre in ein Wasserbad von 80° C. Bei dieser Temperatur destilliren etwa $^2/_3$ des flüssigen Inhalts über, grösstentheils aus Amylwasserstoff, $(C_{10}H_{11})H$, und Amylen, $C_{10}H_{10}$, bestehend. Wenn nichts mehr übergeht, wechselt man die Vorlage und destillirt die rückständige Flüssigkeit durch Erhitzen mittelst einer Spirituslampe über. Dieses letzte Destillat enthält das Amyl, welches man daraus durch Rectification leicht rein und von constanter Siedetemperatur (155° C.) er-

halten kann. Obige Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $(C_{10}H_{11})J + Zn = ZnJ + C_{10}H_{11}$. Die gleichzeitig gebildeten Körper, Amylwasserstoff und Amylen, sind als secundäre Zersetzungsproducte des Amyls anzusehen, der unter ähnlichen Verhältnissen erfolgenden Umsetzung des Aethyls in Aethylwasserstoff und Aethylen (ölbildendes Gas; vergl. S. 91) ganz entsprechend.

Das Amyl ist noch auf einem anderen Wege von Brazier und Gossleth erhalten, nämlich durch Elektrolyse (mit 6 Bunsen'schen Elementen) von capronsaurem Kali in dem S. 281 beschriebenen Apparate:

$$\underbrace{KO.(C_{10}H_{11})^{\frown}C_2, O_3}_{\text{capronsaures Kali}} + O = \underbrace{C_{10}H_{11}}_{\text{Amyl}} + KO.CO_2 + CO_2.$$

Das hierbei auf der Salzlösung sich ausscheidende ölartige Liquidum, welches, ausser Amyl, noch einen anderen Körper (muthmaasslich capronsaures Amyloxyd) beigemengt enthält, wird, um letzteres zu zerstören, mit alkoholischer Kalilauge anhaltend gekocht. Auf nachherigen Zusatz von Wasser scheidet sich dann das Amyl auf der Oberfläche ab, zu dessen weiterer Reinigung es noch wiederholten Schüttelns mit Wasser und der Rectification über Chlorcalcium bedarf.

Das chemische Verhalten des Amyls ist dem des Butyls sehr ähnlich; es ist noch nicht gelungen, Amylverbindnngen unmittelbar daraus zu erzeugen. Rauchende Salpetersäure oxydirt es selbst beim Kochen nur langsam, die Flüssigkeit nimmt aber dabei den Geruch der Valeriansäure an. — Von rauchender Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. — Das Verhalten gegen Chlor und Brom ist noch nicht näher untersucht.

Amylverbindungen.

Amyloxydhydrat.

Syn. Amylalkohol, Amylenbihydrat, Fuselöl. — Ist der Hauptbestandtheil des den schlechten Branntweinsorten beigemengten Fuselöls, welches denselben den sogenannten widrigen Fuselgeruch und Geschmack ertheilt. Seine chemische Natur als Alkohol ist zuerst von Cahours erkannt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.HO$. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von penetrantem, zum Husten reizendem Fuselgeruch und brennendem Geschmack, wenig löslich in Wasser, dem es demungeachtet den Fuselgeruch im hohen Grade ertheilt, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Auch mit concentrirter Salzsäure lässt es sich mischen, und dadurch von anderen darin unlöslichen Verbindungen, z. B. Amylchlorür, leicht trennen. Es siedet bei 132° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt es einen wieder verschwindenden Fettfleck. Sein specif. Gewicht ist 0,818

bei 15° C.; seine Dampfdichte beträgt 3,147 (Dumas). Setzt man die Dampfdichte des Amyloxyds nach Analogie der übrigen Aether gleich 5,463, d. i. das Gewicht von 1 Vol. Amylgas und ½ Vol. Sauerstoff zu 1 Volumen verdichtet, und nimmt man an, dass das Amyloxydhydrat nach Analogie der übrigen Alkohole ½ Vol. Amyloxydgas und ½ Vol. Wasserdampf ohne Verdichtung enthalte, so berechnet sich daraus die Dampfdichte des Amyloxydhydrats zu 3,044, nämlich:

½ Vol. Amyloxyddampf	2,732
½ Vol. Wasserdampf	0,312
1 Vol. Amyloxydhydratdampf . . .	3,044.

Dass dieselbe etwas höher gefunden ist, hat ohne Zweifel seinen Grund in der neuerdings beobachteten Thatsache, dass das Amyloxydhydrat, wenn es im Gaszustande mit Luft in Berührung kommt, leicht sich zu Valeriansäure oxydirt. Dem Amyloxydhydratdampf, dessen specifisches Gewicht nach der Dumas'schen Methode von Dumas bestimmt wurde, ist unzweifelhaft Valeriansäuredampf beigemengt gewesen.

Das reine Amyloxydhydrat wird aus dem rohen käuflichen Fuselöl ganz einfach und in reichlicher Menge durch fractionirte Destillation gewonnen, indem man den Theil des Destillats gesondert auffängt, welcher übergeht, wenn die Siedetemperatur der Flüssigkeit 132° C. erreicht hat. Dieser Siedepunkt bleibt dann meist bis gegen Ende ziemlich constant.

Was die Entstehungsweise des Amyloxydhydrats betrifft, so unterliegt es kaum noch einem Zweifel, dass es mit dem Aethyloxydhydrat zugleich durch Gährung des Zuckers gebildet wird. Welche Umstände aber seine Bildung bedingen und befördern, darüber herrscht noch völliges Dunkel. Wir werden späterhin beim Zucker auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Man glaubte früher, dass aus dem Amylum der Kartoffeln bei seiner Umwandlung in Zucker gleichzeitig eine Substanz sich erzeuge, die später durch Fermentation das Fuselöl liefere, daher der Name Amylalkohol. Später hat man sich überzeugt, dass das Amyloxydhydrat nicht bloss bei der weingeistigen Gährung der eingemaischten Kartoffeln und des Getreides, sondern auch bei der Gährung der abgepressten Weintrebern und der Melasse sich bildet. In grösster Menge scheint es in dem Kartoffelbranntwein enthalten zu sein, und wird daraus in den Spiritusfabriken bei der Rectification desselben als rohes Fuselöl in erheblichen Quantitäten gewonnen. Manche Sorten Fuselöl enthalten ausser Amyloxydhydrat noch andere Alkohole, namentlich den Propyl- und Butylalkohol. Besonders das durch Gährung von Weintrebern erzeugte Fuselöl ist ziemlich reich an diesen Verbindungen, während man sie in dem rohen Kartoffelfuselöl bis jetzt vergebens aufgesucht hat.

Verwandlungen des Amyloxydhydrats. Durch den Sauerstoff der Luft wird das Amyloxydhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und partiell in Valeriansäure verwandelt, welche zu jenem in

dem nämlichen Verhältnisse steht, wie die Essigsäure zum Aethyloxydhydrat. Dieser Oxydation verdankt das der Luft ausgesetzt gewesene Amyloxydhydrat seine deutlich saure Reaction. Viel rascher erfolgt dieselbe, wenn es in Dampfform mit Sauerstoff zusammentrifft. Destillirt man das Amyloxydhydrat, während zugleich ein Strom von atmosphärischer Luft durch die Retorte geht, so erhält man in der Vorlage eine nicht unbeträchtliche Menge Valeriansäure. — Auch durch Platinschwarz bei Gegenwart von Luft wird das flüssige Amyloxydhydrat schnell in diese Säure übergeführt. — Zum Zweck der Valeriansäurebereitung eignet sich als Oxydationsmittel ganz besonders eine siedende Mischung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Lässt man das Fuselöl tropfenweise in dieselbe einfliessen, so erhält man es zum grössten Theil in Valeriansäure verwandelt. Gleichzeitig wird valeriansaures Amyloxyd gebildet, und, wie es scheint, auch das Aldehyd der Valeriansäure, das Valeral.

Trocknes Chlorgas wird in Menge und unter starker Erhitzung von Amyloxydhydrat absorbirt; salzsaure Dämpfe werden frei und ein chlorhaltiges Product entsteht, welches die Zusammensetzung $C_{20} H_{17} Cl_3 O_2$ haben soll und Chloramylal genannt ist. — Ueber das Verhalten des Amyloxydhydrats gegen dreifach und fünffach Chlorphosphor, wie gegen Jodphosphor vergl. unten phosphorigsaures Amyloxyd, Amylchlorür und Amyljodür.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure verwandelt es beim Erhitzen in Amylchlorür. — Salpetersäure bewirkt beim Erwärmen mit Amyloxydhydrat eine lebhafte Reaction und es destillirt eine ölartige Flüssigkeit über, welche aus einem Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Amyloxyd, Valeriansäure und valeriansaurem Amyloxyd besteht. Zugleich soll Blausäure auftreten. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Amyloxydhydrat leicht und unter Erhitzung mit rothbrauner Farbe auf, indem sich Amyloxydschwefelsäure erzeugt. Erhitzt man diese, ausserdem noch viel freie Schwefelsäure enthaltende saure Mischung, so wird schweflige Säure frei, und es destillirt ein Gemenge verschiedener ölartiger Flüssigkeiten über, welche Amyloxyd und Paramylen, $C_{20} H_{20}$, enthalten. Letztere Verbindung wird auch durch wasserfreie Phosphorsäure beim Erhitzen mit Amyloxydhydrat erzeugt.

Nach Balard mischen sich Amyloxydhydrat und concentrirte, am Aräometer 70° C. zeigende Chlorzinklösung beim Erwärmen zu einer homogenen Flüssigkeit, welche bei etwa 130° C. siedet. Das Destillat, der fractionirten Destillation unterworfen, beginnt bei 60° C. zu kochen, worauf der Siedepunkt allmälig auf 300° C. steigt. Wenn man das zuerst Uebergegangene abermals rectificirt, so erhält man bei 39° C. siedendes Amylen. Die anderen flüchtigen Producte von höherer Siedetemperatur haben gleiche Zusammensetzung, aber wahrscheinlich ein höheres Atomgewicht. Balard unterscheidet ein Paramylen, $C_{20} H_{20}$, und ein Metamylen, $C_{40} H_{40}$.

Leitet man die Dämpfe von Amyloxydhydrat durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in verschiedene gasförmige Körper, unter denen sich als Hauptproduct das sogenannte Propylen, C_6H_6, findet.

Auf 220° C. erhitzter Natronkalk verwandelt es in valeriansaures Natron unter Wasserstoffentbindung.

Kalihydrat löst sich in ziemlicher Menge in Amyloxydhydrat und bildet damit vielleicht Amyloxyd-Kali. Letztere Verbindung, $KO . C_{10}H_{11}O$, entsteht unter Freiwerden von Wasserstoffgas durch Auflösen von Kalium in Amyloxydhydrat.

Amyloxyd.

Amyläther. — Wurde zuerst von Gaultier de Claubry beobachtet.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O$. — Es ist eine farblose, bei 176° C. siedende Flüssigkeit von 0,779 specif. Gewicht bei 22° C. (Rieckher) und hat die Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe zu lösen; aus dieser Lösung wird es durch Schütteln mit Wasser farblos wieder ausgeschieden.

Rieckher erhielt das Amyloxyd durch Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäure und Amyloxydhydrat. Wenige Grade über 100° C. giebt dies Gemenge schweflige Säure aus und zuletzt bleibt ein pechschwarzer Rückstand. Das Destillat, durch Schütteln mit zweifach chromsaurem Kali von der schwefligen Säure befreit und dann über Chlorcalcium getrocknet, ist ein Gemenge von Amyloxydhydrat und Amyloxyd. Wird dasselbe alsdann mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so löst dieselbe den grössten Theil, indem sie sich mit dem Amyloxydhydrat zu Amyloxydschwefelsäure verbindet. Diese Säureflüssigkeit, welche ebenfalls das Amyloxyd gelöst enthält, wird von dem ungelösten Antheil durch einen Scheidetrichter oder mittelst einer Pipette getrennt und darauf in Wasser eingetragen. Das Amyloxyd wird hierdurch allein wieder ausgeschieden. Es wird zur weiteren Reinigung mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Was zwischen 175° und 183° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen.

Das Amyloxyd findet sich ausserdem auch unter den Producten der trocknen Destillation der amyloxydschwefelsauren Salze. Dass es sich ferner durch Zersetzung von Amyloxyd-Kali mit Amyljodür bilden werde, ist a priori anzunehmen.

Was Balard früher als Amyloxyd beschrieb, nämlich die ölartige, bei 112° C. siedende flüchtige Flüssigkeit, welche er durch Zersetzung von Amylchlorür mittelst alkoholischer Kalilösung erhielt, ist, wie sich aus neueren Beobachtungen mit ziemlicher Bestimmtheit schliessen lässt, eine Verbindung von Amyloxyd mit Aethyloxyd. Wir werden weiter unten darauf zurückkommen.

Amyloxyd-Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . C_{10}H_{11}O$. Es ist, nach Williamson, ein flüchtiges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum, welches bei 92° C. siedet und dessen Dampfdichte 3,75 beträgt. Man erhält dasselbe durch Einwirkung von Methyljodür auf Amyloxyd-Kali, oder auch umgekehrt von Amyljodür auf Methyloxyd-Kali (vergl. die Darstellung von Methyloxyd-Aethyloxyd S. 248). Die Producte, auf die eine oder andere Weise gewonnen, sind identisch.

Amyloxyd-Aethyloxyd.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_{10}H_{11}O$. — Dieser Doppeläther, in seinen Eigenschaften dem vorigen sehr ähnlich, siedet bei 112° C., und hat in Dampfform 4,04 specif. Gewicht. Seine Darstellung ist der des Methyloxyd-Amyloxyds analog. Wie schon zuvor erwähnt, erhält man eine Verbindung von den nämlichen Eigenschaften durch Zersetzung von Amylchlorür mittelst alkoholischer Kalilösung. Wenn man annehmen darf, dass beim Auflösen von Kalihydrat Aethyloxyd-Kali sich bildet, so erklärt sich die letztere Bildungsweise des Aethyloxyd-Amyloxyds sehr leicht durch folgende Gleichung: $C_{10}H_{11}Cl + KO . C_4H_5O = KCl + (C_4H_5O . C_{10}H_{11}O)$. Es wäre zu prüfen, ob die Gegenwart eines Alkali hierbei überhaupt nothwendig ist, und ob nicht das Amylchlorür mit dem Aethyloxydhydrat allein, wenn man beide in einer hermetisch verschlossenen Röhre erhitzt, in ähnlicher Weise sich zersetzt.

Williamson hat ferner gefunden, dass, wenn man eine Mischung von Amyloxydhydrat und Aethyloxydhydrat zu gleichen Aequivalentgewichten mit Schwefelsäurehydrat vermischt, und in diese saure Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt ist, ähnlich wie bei der Aetherbereitung, eine gleiche Mischung jener beiden Alkohole tropfen lässt, ausser Aethyloxyd und Amyloxyd noch das Aethyloxyd-Amyloxyd in die Vorlage übergeht, die durch fractionirte Destillation leicht getrennt werden können.

Amyloxyd-Propyloxyd und Amyloxyd-Butyloxyd sind noch nicht dargestellt.

Wie das Aethyloxyd und Methyloxyd, verbindet sich auch das Amyloxyd, wenngleich nicht unmittelbar, mit Sauerstoffsäuren zu neutralen, indifferenten Aetherarten, wie auch zu Aethersäuren, welche in ihrem chemischen Verhalten und hinsichtlich ihrer Darstellungsweise eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den correspondirenden Aethyl- oder Methylverbindungen besitzen.

Das schwefelsaure Amyloxyd ist noch nicht dargestellt worden. Dagegen kennen wir die

LIBRARY 27 1947

Amyloxydschwefelsäure,

auch Amylschwefelsäure oder Sulfamylsäure genannt. Sie ist im Jahre 1839 zuerst von Cahours dargestellt.

Zusammensetzung: $HO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3$. — Die Amyloxydschwefelsäure im concentrirtesten Zustande ist ein farbloses, syrupartiges Liquidum von stark saurem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Je concentrirter dieselbe ist, desto leichter zerlegt sie sich in Schwefelsäurehydrat und Amyloxydhydrat. Dies geschieht augenblicklich beim Kochen, allmälig aber auch schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur von selbst, namentlich im Vacuum.

Man erhält sie leicht durch Vermischen gleicher Gewichtstheile von Amyloxydhydrat und concentrirter Schwefelsäure, die sich dabei stark erhitzen und bräunen, ohne indess schweflige Säure auszugeben. Die saure Flüssigkeit, welche noch viel freie Schwefelsäure enthält, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, welches man mit Wasser zerrieben einträgt, und die vom ungelösten schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung des amyloxydschwefelsauren Bleioxyds bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft. Löst man hernach die von der Mutterlauge befreiten Krystalle wieder in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hindurch, so wird alles Blei in Form von Schwefelblei ausgeschieden, und die davon abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält dann reine Amyloxydschwefelsäure, die man durch vorsichtiges Abdampfen im Exsiccator über Schwefelsäure bis zu syrupartiger Consistenz concentriren kann. Cahours giebt an, sie aus dieser concentrirten Lösung krystallisirt erhalten zu haben. Er stellte sie aus dem Barytsalze durch Fällung mit Schwefelsäure dar, nachdem er jene Salzlösung, um sie zu entfärben, mit Thierkohle behandelt hatte. Wahrscheinlich ist hierbei ein wenig Kalk aus der Thierkohle aufgenommen, und jene Krystallisation nichts Anderes als schwefelsaurer oder amyloxydschwefelsaurer Kalk gewesen. Auch Kekulé, welcher später die Säure auf die oben angegebene Weise aus dem Bleisalze bereitete, beobachtete kleine Krystalle, von denen er nachwies, dass sie schwefelsaurer Kalk waren, von einem zufälligen Kalkgehalt des angewandten kohlensauren Bleioxyds herrührend.

Die Amyloxydschwefelsäure treibt leicht die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus, und löst Zink wie Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf. Alle ihre Salze sind im Wasser leicht löslich und grösstentheils krystallisirbar; die meisten wässerigen Salzlösungen zersetzen sich beim Sieden in schwefelsaures Metalloxyd, freie Schwefelsäure und Amyloxydhydrat. Nur die Salze mit alkalischer Basis, wenn ihre Lösungen etwas freies Alkali enthalten, können ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden. — Die amyloxydschwefelsauren Salze lassen sich leicht, sowohl durch Neutralisation der freien Säure mit Metalloxyden oder deren

kohlensauren Verbindungen, wie durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit löslichen schwefelsauren Salzen darstellen. Man kann sie betrachten als Doppelsalze von schwefelsaurem Metalloxyd mit schwefelsaurem Amyloxyd, oder auch als Verbindungen von Metalloxyd mit einer eigenthümlichen, für sich noch nicht dargestellten und wahrscheinlich auch nicht isolirbaren Säure, welche aus 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Amyloxyd besteht. Die folgenden Verbindungen sind zum Theil von Cahours, zum Theil und ausführlicher von Kekulé beschrieben.

Amyloxydschwefelsaures Kali, $KO . SO_3 + C_{10}H_{11}O . SO_3 + HO$, durch Zersetzung des Kalk- oder Barytsalzes mittelst kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der abfiltrirten Lösung in schönen, seideglänzenden, zu Warzen gruppirten Nadeln; beim Eindampfen erhält man es als weisse warzige Masse. Es schmeckt bitter, fühlt sich seifenartig an, löst sich leicht in wasserhaltigem, schwer in starkem, kaltem Alkohol. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung setzt sich der grösste Theil des Salzes in äusserst feinen, verwirrten Nadeln ab. In Aether ist es so unlöslich, dass es durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Aether als ein Brei von Schuppen ausgeschieden wird, aus dem sich beim längeren Stehen feine, amianthglänzende Nadeln bilden.

An der Luft werden die Krystallnadeln matt durch Verlust des Krystallwassers, später bräunen sie sich etwas und zersetzen sich in Fuselöl und saures schwefelsaures Kali. Im Vacuum und beim Erhitzen auf 100° C. verlieren sie ebenfalls 1 At. Krystallwasser, ohne sich jedoch weiter zu verändern; bei 170° C. blähen sie sich stark auf, schmelzen und zersetzen sich mit Hinterlassung einer schwarzen schaumigen Masse. Sie verbrennen leicht an der Luft mit leuchtender, violett gesäumter Flamme.

Amyloxydschwefelsaures Natron, $NaO . SO_3 + C_{10}H_{11}O . SO_3 + 3 HO$, ähnlich wie das Kalisalz dargestellt, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in farblosen, mit kleinen Krystallen bedeckten Warzen; nach dem Eindampfen in der Wärme scheidet es sich als weisse, warzige Masse aus. Beim Erhitzen auf 35° C. wird es weich, bläht sich auf und wird matt weiss, indem es Krystallwasser verliert. Erst bei 145° C. fängt es an sich zu zersetzen. Im Uebrigen verhält es sich dem Kalisalze gleich.

Amyloxydschwefelsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO . SO_3 + C_{10}H_{11}O . SO_3$, ist von Kekulé durch Fällen des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak und Abdampfen der Lösung im Wasserbade als weisse, warzige Krystallmasse erhalten; beim freiwilligen Verdunsten derselben scheidet es sich in weissen Krystallschuppen aus. Es besitzt einen unangenehm bitteren Geschmack, fühlt sich seifenartig an und zerfliesst etwas an feuchter Luft. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Weder im Vacuum, noch beim Erhitzen bis 100° C. verliert das lufttrockne Salz an Gewicht. Bei 140° C. fängt es an sich zu zersetzen und verbrennt dann mit Hinterlassung von Kohle.

Amyloxydschwefelsaurer Baryt, $BaO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, entsteht durch Neutralisiren der rohen Amyloxydschwefelsäure mit kohlensaurem Baryt. Die abfiltrirte, meist farblose Lösung lässt beim Eindampfen jenes Salz in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiren. Beim freiwilligen Verdunsten schiesst es in grossen, durchsichtigen, platten, rhombischen Tafeln an. Die Krystalle sind biegsam, seifenartig, bitter und verwittern leicht an trockner Luft. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung findet Zersetzung Statt, wobei schwefelsaurer Baryt niederfällt. Nach Kekulé's Angabe fängt das Salz schon bei 95° C. an sich unter Schwärzung zu zersetzen, nach Cahours dagegen verliert es bei 100° C. die Hälfte seines Krystallwassers, und erst bei 200° C. erfolgt Zersetzung.

Amyloxydschwefelsaurer Strontian, $SrO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, wie das Barytsalz dargestellt, scheidet sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung in weissen, krystallinischen Warzen aus, die sich an der Luft leicht zersetzen und bräunen.

Amyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, wird am besten durch Neutralisiren der rohen Amyloxydschwefelsäure, nachdem dieselbe mit Wasser verdünnt ist, mit geschlämmtem kohlensauren Kalk erhalten. Die abfiltrirte Lösung lässt beim Abdampfen noch schwefelsauren Kalk fallen, den man schliesslich durch Zusatz von Alkohol völlig ausfällen kann. Durch weiteres Eindampfen erhält man dann das Salz als weisse, warzenförmige Masse, durch freiwilliges Verdunsten in kleinen farblosen, zu Warzen gruppirten Krystallen. Die Lösung wittert dabei stark aus. — Die Krystalle verwittern leicht in trockner Luft, schmecken unangenehm bitter und fühlen sich fettig an. Sie sind leicht löslich in Wasser, in heissem mehr als in kaltem, so dass eine heiss gesättigte wässerige Lösung beim Erkalten erstarrt. Auch Alkohol löst das Salz auf, Aether nicht. Es zersetzt sich schon beim Aufbewahren an der Luft und nimmt dabei den Geruch von Fuselöl an. Bei lange anhaltendem Erhitzen auf 100° C. dagegen wird es nur wenig verändert. Bei der trocknen Destillation entweicht eine Menge flüchtiger Producte, theils gasförmige Kohlensäure und schweflige Säure, theils condensirbare Substanzen, unter denen Kekulé Amylen und Amyloxyd nachgewiesen hat. Vermuthlich befindet sich unter letzteren auch das noch unbekannte schwefelsaure Amyloxyd. Erhitzt man amyloxydschwefelsauren Kalk mit einer alkoholischen Ammoniaklösung in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 250° C., so zerfällt es damit in schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Amylammoniumoxyd:

$$CaO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + H_3N = CaO.SO_3 + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_3\end{matrix}\right\}NO.SO_3.$$

Amyloxydschwefelsaure Magnesia, $MgO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 4HO$, kann durch Fällung des Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia oder durch Neutralisation der reinen Amyloxydschwefelsäure mit kohlensaurer Magnesia gewonnen werden. Beim freiwilligen Verdunsten

der wässerigen Lösung krystallisirt das Salz in grossen wasserhellen, länglich rhombischen Tafeln von schönem Perlmutterglanz. Es ist auch in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Die 4 Atome Krystallwasser können ihm nur schwer vollständig entzogen werden.

Amyloxydschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + HO$. Seine Darstellung ist bereits S. 298 beschrieben. Es krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure in kleinen farblosen, zu Warzen gruppirten Nadeln von eigenthümlich bittersüssem Geschmack, die in Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind, und beim Stehen an der Luft sich langsam zersetzen. Durch Kochen der wässerigen Lösung erfolgt die Zersetzung sogleich unter Abscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd.

Ein basisches Salz mit 2 At. Bleioxyd entsteht durch Digeriren der wässerigen Lösung jener Verbindung oder der Amyloxydschwefelsäure mit überschüssigem Bleioxyd; es setzt sich aus der abfiltrirten farblosen und neutral reagirenden Flüssigkeit in kleinen Krystallen ab, beim raschen Eindampfen dagegen erhält man es als eine farblose, zähe Masse. Die Lösung, der Luft ausgesetzt, bedeckt sich mit einer Haut von kohlensaurem Bleioxyd und geht allmälig in neutrales Salz über.

Amyloxydschwefelsaures Kupferoxyd, $CuO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 4HO$, krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in grossen, länglichen, platten Tafeln von blassblauer Farbe. Es ist in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren selbst im Vacuum nur wenig an Gewicht.

Amyloxydschwefelsaures Zinkoxyd, $ZnO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, dem Barytsalz ähnlichen, theilweise zu Warzen gruppirten Blättchen, die sich in Alkohol lösen und bei 100° C. zersetzen.

Amyloxydschwefelsaures Nickeloxydul, $NiO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, bildet schön grüne, zu Warzen gruppirte, längliche Krystallblättchen, die in feuchter Luft zerfliessen, sich in Alkohol lösen, aber in Aether unlöslich sind.

Amyloxydschwefelsaures Manganoxydul, $MnO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 4HO$. Aus der blassrothen wässerigen Lösung scheiden sich im Vacuum über Schwefelsäure fast farblose, platte, durchsichtige Krystalle ab, die an der Luft unverändert bleiben. Wird aber die Lösung längere Zeit der Luft ausgesetzt, so scheiden sich daraus braune, freie Schwefelsäure enthaltende Warzen aus.

Amyloxydschwefelsaures Silberoxyd, $AgO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3$, schiesst beim Verdunsten der wässerigen Lösung in kleinen farblosen, zu Warzen gruppirten Schuppen an, die sich an der Luft schwärzen. Auch die Lösung zersetzt sich beim längeren Stehen an der Luft.

Amyloxydschwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, entsteht durch Auflösen von geschlämmtem

Quecksilberoxyd in reiner Amyloxydschwefelsäure. Die gelbe Lösung liefert beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure schön dunkelgelbe, zu Warzen gruppirte Krystalle, die an feuchter Luft zerfliessen, einen äusserst scharf bitteren Geschmack haben und sich seifenartig klebrig anfühlen.

Das Eisenoxydulsalz, durch Auflösen von metallischem Eisen in reiner Amyloxydschwefelsäure erhalten, ist in Lösung blassgrün gefärbt, reagirt sauer und schmeckt süsslich bitter. Beim Eindampfen scheidet sich ein Theil des Eisens als Oxyd in braunen Flocken aus. Zuletzt erhält man kleine blassgrüne Krystallkörner, die auch in Alkohol und Aether löslich sind (in letzterem mit grüner Farbe), an der Luft sich schnell gelb färben und zersetzen.

Das Eisenoxydsalz krystallisirt aus der gelben wässerigen Lösung in kleinen, gelben, zerfliesslichen und leicht veränderlichen Körnern. — Das Thonerdesalz bleibt beim Verdunsten der sauer reagirend wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, als gallertartige Masse zurück von unangenehm bitterem Geschmack. Dieselbe löst sich in Alkohol und Aether, ist an feuchter Luft zerfliesslich und zersetzt sich von selbst ziemlich schnell.

Salpetersaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.NO_5$. — Es ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, von eigenthümlichem wanzenartigen Geruch und süsslichem, brennendem, hintennach sehr unangenehmem Geschmack, in Alkohol und Aether löslich, mit Wasser nicht mischbar. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden. Es brennt mit weisser, schwach grün gesäumter Flamme. Sein specif. Gewicht beträgt 0,994 bei 10°C. Es siedet bei 148°C. (W. Hofmann) und lässt sich unverändert destilliren. Versucht man aber, seinen Dampf über diese Temperatur hinaus zu erhitzen, so findet Zersetzung Statt, oft unter starker Explosion. Aus diesem Grunde ist es nicht gelungen, die Dampfdichte desselben zu ermitteln.

Das salpetersaure Amyloxyd bildet sich durch directe Behandlung von Amyloxydhydrat mit Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff oder eines ähnlichen Körpers, der die Bildung von salpetriger Säure verhindert. Nach W. Hofmann erhält man es am besten, wenn man in einer Retorte ohngefähr 30 Grm. concentrirter Salpetersäure mit 10 Grm. gewöhnlicher, weniger starker Salpetersäure mischt, dann etwa 10 Grm. salpetersauren Harnstoff hinzufügt, damit etwa 10 Minuten lang unter öfterem Schütteln in Berührung lässt, und endlich mit 40 Grm. Amyloxydhydrat versetzt. Man muss vorsichtig erhitzten und darf nur allmälig die Temperatur steigern. (Bei Anwendung grösserer Quantitäten obiger Mischung würde eine sehr lebhafte Reaction erfolgen, und wenig oder gar kein salpetersaures Amyloxyd erhalten werden.) Die überdestillirenden flüchtigen

Producte werden in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen. Man beobachtet in dieser nach beendeter Destillation zwei verschiedene Schichten. Ohne sie von einander zu trennen, schüttelt man das Destillat mit reinem kalten Wasser, lässt darauf die beiden Schichten wiederum sich absondern, hebt die obere, wasserhaltiges salpetersaures Amyloxyd, mit einer Pipette ab, und unterwirft sie der fractionirten Destillation. Der Siedepunkt steigt von 100° C. allmälig auf 148° C. und bleibt dann ziemlich constant; was bei letzterer Temperatur übergeht, wird gesondert aufgefangen. Dieses Product, das salpetersaure Amyloxyd, lässt sich durch wiederholte Rectification leicht völlig rein und von constantem Siedepunkt erhalten.

Von seinem chemischen Verhalten ist nichts weiter bekannt, als dass es sich beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung in salpetersaures Kali und Amylhydrat (wahrscheinlicher Amyloxyd - Aethyloxyd) verwandelt.

Salpetrigsaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . NO_3$. — Von Balard 1844 entdeckt.

Es ist ein schwach gelbliches, beim Erhitzen jedesmal sich dunkler färbendes Liquidum von ähnlichem Geruch wie das salpetrigsaure Aethyloxyd, und 0,877 specif. Gewicht, siedet bei 96° C. (Balard, nach Rieckher bei 91° C.). Seine Dampfdichte beträgt 4,03 (Balard):

½ Vol. Amyloxyd	2,732
½ Vol. salpetrige Säure . .	1,315
1 Vol. salpetrigs. Amyloxyd	4,047.

Der Dampf besitzt eine röthlich gelbe Farbe, und bewirkt eingeathmet heftige Kopfschmerzen.

Das salpetrigsaure Amyloxyd bildet sich neben der salpetersauren Verbindung durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amyloxydhydrat, besser und reiner gewinnt man es durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Amyloxydhydrat, welches man währenddem in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhitzt. Wenn man das Destillat, eine Mischung von Amyloxydhydrat und salpetrigsaurem Amyloxyd, der fractionirten Destillation unterwirft, und das bei 96° C. Uebergehende gesondert auffängt, so erhält man letztere Verbindung nach einigen Rectificationen leicht ziemlich rein.

Wässerige Kalilauge wirkt nur langsam auf das salpetrigsaure Amyloxyd ein; von alkoholischer Kalilösung dagegen wird es rasch in salpetrigsaures Kali und wahrscheinlich in Amyloxyd-Aethyloxyd verwandelt. Auf schmelzendes Kalihydrat getropft, wobei anfangs eine Entflammung erfolgt, wird es zu valeriansaurem Kali oxydirt. — Mit in

Wasser suspendirtem Bleisuperoxyd erwärmt, zerlegt es sich, nach Rieckher, in Amyloxydhydrat, salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd.

Amyloxydphosphorsäure.

Das dreibasisch phosphorsaure Amyloxyd mit drei Atomen Amyloxyd ist noch nicht bekannt, eben so wenig die der Diäthyloxydphosphorsäure correspondirende Diamyloxydphosphorsäure. Auch die Amyloxydphosphorsäure von der

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2HO\end{matrix}\right\}.PO_5$ ist bis jetzt nur in ihren Salzen bekannt. Dieselbe entsteht, nach Guthrie, durch Vermischen von concentrirter dreibasischer Phosphorsäure mit dem gleichen Gewicht reinen Amyloxydhydrats. Man schüttelt beide, bis eine vollkommene Mischung erfolgt ist, und setzt dann die schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit 24 Stunden lang einer Temperatur von circa 80° C. aus, wobei sie eine weinrothe Farbe annimmt. Dieses ölartige Product wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, welches daraus die gebildete Amyloxydphosphorsäure nebst unveränderter Phosphorsäure aufnimmt. Um diese beiden Säuren zu trennen, neutralisirt man sie mit kohlensaurem Kali, dampft die Salzlösung im Wasserbade zur Trockne ein, und extrahirt den Rückstand mit gewöhnlichem Alkohol in der Siedhitze. In der abfiltrirten alkoholischen Lösung ist amyloxydphosphorsaures Kali, nebst etwas phosphorsaurem Kali enthalten. Man destillirt den grössten Theil des Alkohols ab, dampft den Rückstand abermals zur Trockne ein, behandelt ihn wieder mit starkem Alkohol und wiederholt dieselbe Operation noch zwei bis drei Mal, indem man sich zuletzt absoluten Alkohols zum Ausziehen des amylphosphorsauren Kalis bedient.

Das amyloxydphosphorsaure Kali, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2KO\end{matrix}\right\}.PO_5$, bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine zähe harzige Masse zurück, welche sich durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol rein erhalten lässt. Seine wässerige Lösung verträgt Kochen, ohne Zersetzung.

Aus dem Kalisalze lassen sich die meisten anderen amyloxydphosphorsauren Verbindungen durch doppelte Zersetzung leicht gewinnen, da diese fast alle in Wasser unlöslich oder schwer löslich sind, und hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen überhaupt sich analog verhalten. Von verdünnten Säuren werden sie leicht gelöst. — Beim Erhitzen schwärzen sie sich, unter Ausgabe verschiedener flüchtiger, mit weisser Flamme verbrennender Producte. — Kalihydrat entbindet daraus beim Erhitzen Amyloxydhydrat.

Das Bleisalz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2PbO\end{matrix}\right\}.PO_5$, fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei-

oxyd zu einer wässerigen Lösung von amyloxydphosphorsaurem Kali als schweres weisses Pulver nieder. Das Silbersalz ist weiss.

Phosphorigsaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $2C_{10}H_{11}O . H^{\frown}PO_4$ — Von Wurtz 1845 entdeckt.

Diese Aetherart ist ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel von schwachem, fuselartigem Geruch, und stechendem, widrigem Geschmack, in Wasser unlöslich; doch bewirkt dies allmälig eine Zersetzung. Ihr specif. Gewicht ist 0,967 bei 19° C. Da die Verbindung erst bei ziemlich hoher Temperatur siedet und sich dabei partiell zersetzt, so hat ihr Siedepunkt nicht genau bestimmt werden können. Sie lässt sich durch einen flammenden Körper nur dann entzünden, wenn sie zuvor stark erhitzt war. Damit getränktes Papier brennt beim Entzünden mit weisser Phosphorflamme.

Das phosphorigsaure Amyloxyd bildet sich neben Amylchlorür und Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf Amyloxydhydrat nach folgender Gleichung: $3(C_{10}H_{11}O . HO) + PCl_3 = 2(C_{10}H_{11}O) . H^{\frown}PO_4 + C_{10}H_{11}Cl + 2HCl$. Wurtz empfiehlt folgende Darstellungsweise. Man mischt gleiche Volumina dreifach Chlorphosphor und Amyloxydhydrat, indem man ersteres tropfenweise in dieses einfliessen lässt, und setzt darauf der Mischung vorsichtig Wasser zu, um den überschüssigen Chlorphosphor zu zersetzen. Erhitzung muss hierbei möglichst vermieden werden, und es ist deshalb rathsam, während jener Operation das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss von aussen gut abzukühlen. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmaassregel, so erhält man ein gefärbtes unreines Product.

Wenn jene Reaction beendet ist, fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, schüttelt damit um, und überlässt das Ganze eine Zeit lang sich selbst. Beim ruhigen Stehen sondert sich auf der Oberfläche eine ölige Schicht von phosphorigsaurem Amyloxyd und amyloxydphosphoriger Säure aus. Man hebt dieselbe ab, wäscht sie einige Male mit reinem Wasser, um sie von Chlorwasserstoffsäure zu befreien, und darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, welche die amyloxydphosphorige Säure auflöst. Ist letztere vollständig entfernt, so reagirt das hernach obenauf schwimmende phosphorigsaure Amyloxyd neutral. Um es völlig zu reinigen, wäscht man es noch einige Male mit reinem Wasser, und erhitzt es schliesslich im luftleeren Raume zu wiederholten Malen auf 80° bis 90° C., wodurch das noch beigemengte Wasser und Amylchlorür sich verflüchtigen.

An feuchter Luft oder in einem fest verschlossenen Gefässe aufbewahrt, wird das phosphorigsaure Amyloxyd allmälig zersetzt, und nimmt dadurch eine saure Reaction an. — Kochende wässerige Kalilauge zerlegt es leicht in Amyloxydhydrat und phosphorigsaures Kali. Auch eine heisse

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt Zersetzung und Ausscheidung einer Masse, welche phosphorsaures Silberoxyd enthält. — Salpetersäure wirkt heftig oxydirend, und erzeugt daraus Valeriansäure. — Chlorgas wird davon unter Wärmeentwickelung und Entbindung von Salzsäure absorbirt, und es entstehen verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte, die sich unter Freiwerden von Salzsäure leicht wieder zersetzen. — In Dampfform durch eine glühende Röhre getrieben, liefert es verschiedene gasige Producte, darunter auch Phosphorwasserstoff.

Die in obiger Formel sich aussprechende Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der phosphorigsauren Verbindungen habe ich bereits S. 150 ausführlich erörtert. Es ist anzunehmen, dass eben so wie Methyl, Aethyl u. a. in dem Formylradical, $H^\frown C_2$, an die Stelle des Wasserstoffatoms treten können, auch in dem Radical der phosphorigen Säure, $H^\frown P$, derartige Substitutionen möglich sind. Wenn man diesen Wasserstoff durch Amyl substituiren könnte, so würde eine der phosphorigen Säure, $2HO . H^\frown PO_4$, entsprechende amylphosphorige Säure, $2HO . (C_{10}H_{11})^\frown PO_4$, erhalten werden. Diese Säure scheint nach einer unlängst von Williamson veröffentlichten kurzen Notiz eben so wohl zu existiren, wie das

amylphosphorigsaure Amyloxyd: $2(C_{10}H_{11}O) . (C_{10}H_{11})^\frown PO_4$, welches man allerdings einfacher nach der Formel: $3(C_{10}H_{11}O) . PO_3$ zusammengesetzt betrachten könnte, wenn nicht durch Wurtz's Untersuchungen erwiesen wäre, dass alle unorganischen phosphorigsauren Salze die Elemente von 1 Atom Wasser enthalten, welches nicht wie die beiden anderen Wasseratome der phosphorigen Säure durch stärkere Basen ersetzbar ist. Wenn man daher annehmen muss, dass das dritte Wasseratom in anderer Verbindungsweise darin enthalten ist, wie die beiden übrigen, so folgt von selbst, dass auch in der Verbindung: $3(C_{10}H_{11}O) . PO_3$ das eine der drei Atome Amyloxyd eine von den beiden anderen verschiedene Rolle spiele. In Uebereinstimmung mit der S. 150 besprochenen Vorstellungsweise, über die Constitution der phosphorigsauren Salze überhaupt, glaube ich daher jene richtiger als amylphosphorigsaures Amyloxyd auffassen zu müssen.

Das amylphosphorigsaure Amyloxyd ist ein mit Aether und Alkohol mischbares, in Wasser nur wenig lösliches Liquidum, welches sich beim Sieden an der Luft zersetzt, aber weniger leicht verändert, wenn das Sieden in einem Strom von Wasserstoff geschieht. — Man erhält diese Aetherart durch Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf Amyloxyd-Natron.

Amyloxydphosphorige Säure.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ HO \end{matrix}\right\} . H^\frown PO_4$. — Ebenfalls von Wurtz entdeckt. — Sie ist eine ölartige Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack;

frisch bereitet, fast geruchlos und vollkommen in Wasser löslich. Salzsäure scheidet sie aus dieser Lösung wieder aus. Die längere Zeit aufbewahrte Säure löst sich nicht mehr vollkommen in Wasser auf, und das, was davon aufgenommen wird, zersetzt sich dann schnell in Amyloxydhydrat und phosphorige Säure.

Die Darstellungsweise der amyloxydphosphorigen Säure ist der Hauptsache nach schon beim phosphorigsauren Amyloxyd beschrieben, mit welchem sie gleichzeitig durch Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf Amyloxydhydrat entsteht, nach folgender Gleichung: $2(C_{10}H_{11}O . HO) + PCl_3 + 2HO = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ HO\end{matrix}\right\} . H^{\frown}PO_4 + C_{10}H_{11}Cl + 2HCl$.

Das dabei entstehende ölartige Product, ein Gemenge von phosphorigsaurem Amyloxyd und amyloxydphosphoriger Säure, giebt letztere unter starkem Aufbrausen an kohlensaures Natron ab, wenn man es mit einer nicht zu concentrirten wässerigen Lösung desselben schüttelt. Das gelöste amyloxydphosphorigsaure Natron wird von dem obenauf schwimmenden ungelösten phosphorigsauren Amyloxyd getrennt, und, um die letzten Mengen desselben daraus zu entfernen, hernach noch mit Aether geschüttelt. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Flüssigkeit scheidet sich dann die amyloxydphosphorige Säure als ölige Schicht ab, die anfangs obenauf schwimmt, weil ihr noch ein wenig Aether beigemengt ist, später aber, wenn dieser sich verflüchtigt hat, auf dem Boden des Gefässes sich ansammelt. Um sie von anhängendem Chlornatrium zu trennen, löst man sie wieder in reinem Wasser, und schlägt sie abermals durch Salzsäure nieder. Man braucht sie dann nur noch gelinde zu erwärmen und eine Zeit lang in den luftleeren Raum zu bringen, um sie völlig rein zu erhalten.

Beim Erhitzen zerlegt sich die amyloxydphosphorige Säure unter Bildung flüchtiger, mit russender Flamme verbrennender Producte; während phosphorige Säure im Rückstande bleibt, die sich in höherer Temperatur weiter in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure verwandelt.

Ihre Salze sind noch wenig untersucht, diejenigen, welche sie mit den Alkalien bildet, sind in Wasser löslich; beim Abdampfen bleiben sie als gallertartige Masse zurück. Sie reduciren salpetersaures Silberoxyd. Auch das Barytsalz ist in Wasser löslich und trocknet im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu einer weichen, zerfliesslichen Masse ein. — Das Bleisalz ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. Beim Vermischen des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd, scheidet es sich als käsiger Niederschlag aus, der sich leicht, selbst im trocknen Zustande, zersetzt unter Freiwerden von Amyloxydhydrat.

Borsaures Amyloxyd.

Man kennt ein basisches und ein saures borsaures Amyloxyd, von denen ersteres, nach Ebelmen und Bouquet, durch Einwirkung von

Chlorbor auf Amyloxydhydrat, letzteres durch Erhitzen von Amyloxydhydrat und wasserfreier Borsäure entsteht.

Das basische borsaure Amyloxyd, $3(C_{10}H_{11}O).BO_3$, ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,87 specif. Gewicht. Sein Geruch erinnert an den des Fuselöls. Es siedet zwischen 270° und 275° C., brennt mit weisser, grün gesäumter Flamme. Seine Dampfdichte ist gleich 10,55 gefunden, was von der berechneten Dampfdichte (9,45) ziemlich abweicht.

Um diese Aetherart zu erhalten, leitet man Chlorborgas (auf die S. 154 beschriebene Weise bereitet) in Amyloxydhydrat. Unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen fängt die Flüssigkeit alsbald an, sich in zwei Schichten zu trennen, wovon die obere das gebildete borsaure Amyloxyd enthält. Man hebt dieselbe ab, und unterwirft sie der fractionirten Destillation, wobei der grösste Theil zwischen 260° und 280° C. übergeht. Dieser Theil des Destillats, noch einmal rectificirt, liefert jenen Aether ziemlich rein.

Von Wasser wird derselbe zersetzt, indem dasselbe Borsäure daraus aufnimmt. Auch Ammoniakflüssigkeit zerlegt ihn leicht.

Das saure borsaure Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . 2BO_3$, hat im Aussehen mit dem sauren borsauren Aethyloxyd grosse Aehnlichkeit: es bildet eine glasartige, etwas ambrafarbene, durchsichtige Masse von brennendem Geschmack und einem an Fuselöl erinnernden Geruch. Bei 20° C. lässt es sich zu Fäden ausziehen, wie geschmolzenes Glas, entzündet brennt es mit grüner Flamme. Es verträgt Erhitzung bis beinahe auf 300° C., ohne sich zu zersetzen. Bei 300° C. stösst es reichliche weisse Dämpfe aus; noch stärker erhitzt, bläht es sich auf, und hinterlässt endlich geschmolzene Borsäure. In wasserfreiem Aether ist es ohne Veränderung löslich. Von Wasser und schon durch die Feuchtigkeit der Luft wird es leicht zersetzt.

Beim Uebergiessen von 1 Thl. geschmolzener Borsäure mit 2 Thln. Amyloxydhydrat findet nur eine unbeträchtliche Wärmeentwickelung Statt; beim nachherigen Erwärmen schwillt die Borsäure beträchtlich an, und man kann dann sogar bis 180° C. erhitzen, ohne dass etwas überdestillirt. Behandelt man darauf die wieder erkaltete Masse mit wasserfreiem Aether, so nimmt dieser das gebildete saure borsaure Amyloxyd auf, und hinterlässt dasselbe beim Verdampfen als glasige Substanz. Um die letzten Antheile des Aethers daraus zu entfernen, ist es nöthig, den Rückstand noch auf 250° bis 270° C. zu erhitzen.

Kieselsaures Amyloxyd (basisches).

Zusammensetzung: $3(C_{10}H_{11}O) . SiO_3$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem an das Fuselöl erinnernden Geruch, mit Alkohol, Aether und Amyloxydhydrat in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser unlöslich; auch wird es von letzterem viel langsamer zersetzt als

das kieselsaure Aethyloxyd. Sein specif. Gewicht ist 0,868 bei 20° C. Es siedet zwischen 322° und 325° C., brennt beim Erhitzen an der Luft mit langer weisser Flamme, unter Ausscheidung von Kieselerde in Form eines staubartigen feinen Pulvers. Seine Dampfdichte ist = 15,2 gefunden, welche Zahl jedoch keinem einfachen Condensationsverhältniss entspricht.

Das kieselsaure Amyloxyd entsteht, nach Ebelmen, wenn man Chlorsilicium in wasserfreies Amyloxydhydrat tröpfelt. Es erfolgt dabei besonders zu Anfang eine bedeutende Entwickelung von Salzsäuregas und gleichzeitig Temperaturerniedrigung. Erst später, wenn die Gasentwickelung schwächer wird, fängt die Mischung an sich zu erwärmen. Bei nachheriger Destillation derselben entweicht zuerst noch viel Salzsäure, hernach destillirt das überschüssige Amyloxydhydrat ab, und zuletzt geht zwischen 320° und 340° C. kieselsaures Amyloxyd über. Dieses Product wird noch einige Male rectificirt, bis man eine Flüssigkeit erhält, welche constant zwischen 322° und 325° C. siedet.

Wie vom Wasser wird das kieselsaure Amyloxyd auch schwierig von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit verändert. — Alkoholische Natronlösung zersetzt es dagegen leicht, wobei sich kieselsaures Natron erzeugt. Verbindungen des Amyloxyds mit der Kieselsäure in anderen Verhältnissen sind noch nicht dargestellt.

Kohlensaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O \cdot CO_2$. — Es ist eine klare farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruch und 0,9144 specif. Gewicht; mit Wasser nicht mischbar. Es siedet bei ohngefähr 224° C.

Medlock erhielt diese Aetherart durch Zersetzung des chlorkohlensauren Amyloxyds mittelst Wasser. Das Amyloxydhydrat absorbirt Chlorkohlenoxydgas in grosser Menge und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung (1 Grm. des ersteren erfordert beinahe 1 Litre des letzteren zur völligen Sättigung). Um eine grössere Quantität vollständig zu sättigen, ist es nöthig, mehrere Flaschen mit Chlorkohlenoxydgas zu füllen, das Amyloxydhydrat, nachdem es aus der ersteren Flasche jenes Gas absorbirt hat, in die zweite Flasche und dann sofort aus einer in die andere Flasche überzugiessen. Bei dieser Operation ist es unvermeidlich, dass nicht Feuchtigkeit aus der Luft angezogen wird, wodurch es geschieht, dass bei Anwendung vollständig trockner Materialien das ganz mit Chlorkohlenoxydgas gesättigte Product eine aus zwei Schichten bestehende gelbe Flüssigkeit darstellt, deren untere mit Salzsäure gesättigtes Wasser ist. Die obere Schicht, welche mit einer Pipette abgenommen wird, besitzt einen eigenthümlichen, von dem des Chlorkohlenoxydgases verschiedenen, aber dem des chlorkohlensauren Aethyloxyds sehr ähnlichen Geruch, und besteht wahrscheinlich, wenigstens zum grossen Theil, aus chlorkohlensaurem Amyloxyd. Medlock behandelte dieses Liquidum

zur Abscheidung der aufgelösten Chlorwasserstoffsäure mit trocknem Bleioxyd, und unterwarf es dann der Destillation. Hierbei schwärzte es sich unter stürmischer Entwickelung von Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, während der Siedepunkt rasch von 150° C. auf 224° C. stieg. Das zuletzt übergegangene Product, welches, gesondert aufgefangen, bei nochmaliger Rectification einen constanten Siedepunkt zeigte, war reines kohlensaures Amyloxyd, im Geruch wesentlich verschieden von dem, welchen die Flüssigkeit vor der Destillation besass. — Obige Zersetzung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht: $C_{10}H_{11}O . \begin{cases} CO, Cl \\ CO_2 \end{cases} - HO = C_{10}H_{11}O . CO_2 + HCl + CO_2$.

Das kohlensaure Amyloxyd bildet sich ferner aus dem oxalsauren Amyloxyd auf ähnliche Weise, wie das kohlensaure Aethyloxyd, nämlich durch Behandlung mit Kalium (oder Natrium). Bruce fand, dass dieses Metall auf vollkommen trocknes oxalsaures Amyloxyd lebhaft einwirkt und dass es sich dabei unter Wärmeentwickelung mit einer braunen Masse bekleidet, während ein farbloses entzündliches Gas entweicht. Sobald die Gasentwickelung nachlässt, muss die Zersetzung durch gelindes Erhitzen unterstützt werden. Bei nachheriger Destillation geht eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über und in der Retorte bleibt ein brauner Rückstand, welcher vorzugsweise aus kohlensaurem Kali und Kohle besteht, ein Beweis, dass partiell eine totale Zerstörung des oxalsauren Amyloxyds erfolgt ist. Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus vier verschiedenen Substanzen, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Zuerst geht bei circa 130° C. Amyloxydhydrat über, dann bei 224° C. kohlensaures Amyloxyd, dessen Menge etwa drei Viertel vom Ganzen beträgt, hierauf bei 260° C. ein wenig unverändertes oxalsaures Amyloxyd, und eine dunkle, sehr stark riechende Substanz von unbekannter Natur bleibt in der Retorte zurück. Aus dem für sich aufgefangenen, bei circa 224° C. siedenden Destillate kann durch Rectification das kohlensaure Amyloxyd leicht rein erhalten werden. Ueberhaupt liefert diese Darstellungsmethode dasselbe in ziemlich reichlicher Menge und mit weniger Mühe als die zuerst beschriebene. Der Zersetzungsprocess selbst ist noch nicht gehörig erklärt, eben so wenig wie der ganz ähnliche Vorgang bei der Einwirkung von Kalium auf oxalsaures Aethyloxyd.

Das chlorkohlensaure Amyloxyd ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt, ist jedoch wahrscheinlich das Product, welches zunächst durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amyloxydhydrat entsteht, und welches dann durch die nicht zu vermeidende Gegenwart von Wasser in kohlensaures Amyloxyd verwandelt wird (s. d. S. 311).

Carbaminsaures Amyloxyd.

Amylurethan. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.\begin{cases}CO,H_2N\\CO_2\end{cases}$.

Es ist ein fester Körper, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslich; aus letzterem krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 66° C. und destillirt bei 220° C. unverändert über.

Man erhält es leicht durch Einleiten von Chlorcyangas in Amyloxydhydrat, von dem es rasch absorbirt wird. Die Flüssigkeit bräunt sich dann nach einiger Zeit und scheidet Chlorammonium in reichlicher Menge aus. Wenn man alsdann die ganze Mischung destillirt, so geht zuerst bei ohngefähr 100° C. Amylchlorür, später bei 220° C. carbaminsaures Amyloxyd über. — Diese Bildungsweise ist dieselbe, wie wir sie Seite 167 beim carbaminsauren Aethyloxyd kennen gelernt haben. Ohne Zweifel wird ihr auch hier die Gegenwart von Wasser förderlich sein.

Diese Verbindung bildet sich ebenfalls durch Behandlung des rohen chlorkohlensauren Amyloxyds mit Ammoniak (Medlock).

Oxalsaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3$. — Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von starkem Geruch nach Wanzen, siedet bei 262° C. Seine Dampfdichte ist gleich 8,4 von Balard gefunden.

1 Vol. Amyloxydgas	5,464
1 Vol. Oxalsäuredampf . . .	2,492
1 Vol. oxalsaures Amyloxyd . .	7,956.

Diese Aetherart entsteht, nach Balard, wenn man Amyloxydhydrat mit einem ziemlichen Ueberschusse von krystallisirter Oxalsäure erhitzt. Es bilden sich dann zwei Flüssigkeitsschichten, eine schwerere, welche wässerige Oxalsäure enthält, und darüber eine saure ölige Schicht von deutlichem Wanzengeruch, welche hauptsächlich aus Amyloxydoxalsäure besteht. Letztere wird heiss abgehoben, erkalten gelassen, wobei sich noch Oxalsäurekrystalle abscheiden, nnd für sich der Destillation unterworfen; die Siedetemperatur steigt dabei allmälig auf 262° C. Was bei dieser Temperatur übergeht, wird gesondert aufgefangen, und ist oxalsaures Amyloxyd, welches durch wiederholte Rectification leicht völlig rein erhalten werden kann. Seine Bildung ist dadurch leicht zu erklären, dass die Amyloxydoxalsäure sich in höherer Temperatur geradeauf in Oxalsäurehydrat und oxalsaures Amyloxyd zerlegt.

Dieser Aether zersetzt sich, wie das oxalsaure Aethyloxyd, in Berührung mit Wasser, besonders alkalihaltigem, leicht in Oxalsäure und Amyloxydhydrat. — Trocknes Ammoniakgas verbindet sich damit zu

oxaminsaurem Amyloxyd, wobei zugleich Amyloxydhydrat frei wird. Wässeriges Ammoniak erzeugt damit Oxamid und Amyloxydhydrat. — Mit Cyankalium zerlegt es sich beim Erhitzen in Amylcyanür und oxalsaures Kali. Seine hohe Siedetemperatur und die Leichtigkeit, womit sich das Amyloxyd von der Oxalsäure trennt, machen es überhaupt sehr geeignet als Mittel zur Darstellung anderer Amylverbindungen.

Amyloxydoxalsäure.

Zweifach-oxalsaures Amyloxyd. — Zusammensetzung $HO.C_2O_3 + C_{10}H_{11}O.C_2O_3$. — Diese Säure ist bis jetzt nicht im reinen Zustande bekannt. Sie ist das ölartige, nach Wanzen riechende Liquidum, welches, wie zuvor beim oxalsauren Aethyloxyd beschrieben, sich beim Erhitzen von Amyloxydhydrat mit überschüssiger krystallisirter Oxalsäure als leichtere Flüssigkeitsschicht absondert, und bei der Destillation in oxalsaures Amyloxyd und Oxalsäurehydrat zerfällt. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und zersetzt die kohlensauren Basen unter Kohlensäureentwickelung, indem sich amyloxydoxalsaure Salze bilden. Balard, dem wir die Kenntniss dieser Säure wie ihrer Verbindungen verdanken, hat nicht ausdrücklich erwähnt, ob sich jene unverändert mit Wasser vermischen lässt, oder von diesem, wie das oxalsaure Amyloxyd in Oxalsäure und Amyloxydhydrat zerlegt wird.

Die amyloxydoxalsauren Salze sind im Allgemeinen wenig beständig und werden, in wässeriger Lösung, durch Kochen rasch zersetzt in oxalsaure Salze und Amyloxydhydrat. Auch in trocknem Zustande erleiden dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft eine ähnliche Veränderung, woher es kommt, dass sie den dem oxalsauren Amyloxyd eigenthümlichen Wanzengeruch verbreiten.

Amyloxydoxalsaures Kali stellt man am besten aus dem Kalksalz dar durch Fällen mit kohlensaurem Kali. Beim Abdampfen der abfiltrirten Lösung in sehr gelinder Wärme krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die einen starken Fettglanz besitzen.

Amyloxydoxalsaurer Kalk, $CaO.C_2O_3 + C_{10}H_{11}O.C_2O_3 + 2HO$, entsteht durch Neutralisiren der rohen Säure mit kohlensaurem Kalk. Beim Uebergiessen mit warmem Wasser löst sich dann das gebildete Kalksalz auf und scheidet sich beim Erkalten in rectangulären Blättern aus. Das lufttrockne Salz lässt sich ohne Zersetzung nicht auf 100° C. erhitzen.

Amyloxydoxalsaures Silberoxyd, $AgO.C_2O_3 + C_{10}H_{11}O.C_2O_3$, scheidet sich nach dem Vermischen der warmen wässerigen Lösungen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd während des Erkaltens in wasserfreien, fettglänzenden Schuppen aus, die durch Licht leicht geschwärzt werden, auch beim Aufbewahren sich allmälig zersetzen.

Oxaminsaures Amyloxyd.

Oxamylan; Amylätheroxamid. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O \cdot \begin{cases} C_2O_2, H_2N. \\ C_2O_2. \end{cases}$ — Diesen Aether erhält man neben Amyloxydhydrat in Form von Krystallkrusten, wenn man oxalsaures Amyloxyd mit trocknem Ammoniak zusammenbringt. Auch bildet es sich durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des oxalsauren Amyloxyds, und krystallisirt dann hernach beim Verdunsten des Alkohols aus: $2(C_{10}H_{11}O \cdot C_2O_3) + H_3N = C_{10}H_{11}O \cdot \begin{cases} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_2 \end{cases} + C_{10}H_{11}O \cdot HO.$ Wässerige Ammoniakflüssigkeit erzeugt mit dem oxalsauren Amyloxyd nur Oxamid nebst Amyloxydhydrat.

Das oxaminsaure Amyloxyd ist in Wasser unlöslich, wird aber beim Kochen damit zersetzt und zerfällt dann in Amyloxydhydrat und Oxaminsäure. Aehnlich wirken wässerige Alkalien zerlegend darauf ein.

Cyansaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O \cdot C_2NO$. — Man erhält es, nach Wurtz, durch Destillation einer Mischung von 2 Thln. amyloxydschwefelsaurem Kali und 1 Thl. cyansaurem Kali, welcher man ausserdem noch zur gleichförmigen Vertheilung der Wärme etwas Quecksilber zusetzt. Man kann dann rasch und über freiem Feuer destilliren, und erhält ein ölartiges Destillat, welches ziemlich flüssig ist, wenn eine namhafte Menge cyansaures Amyloxyd darin enthalten ist. Durch Rectification wird das bei ohngefähr 100° C. siedende cyansaure Amyloxyd von der weniger flüchtigen ölartigen Substanz getrennt.

Es löst sich im wässerigen Ammoniak auf; beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt Amylharnstoff von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O_2$ aus, der also die Elemente von cyansaurem Amyloxyd plus Ammoniak enthält. — Beim Kochen mit Kalilauge zerlegt sich das cyansaure Amyloxyd in kohlensaures Kali und Amylamin. Ueberhaupt scheint es in seinem chemischen Verhalten dem cyansauren Aethyloxyd (s. d.) sehr ähnlich zu sein.

Cyanursaures Amyloxyd ist noch unbekannt. Was Schlieper unter diesem Namen beschrieben hat, ist allophansaures Amyloxyd.

Amylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})Cl$. — Es ist ein farbloses Liquidum, von ziemlich angenehmem ätherartigen Geruch, unlöslich in Wasser und Salzsäure, dagegen mit Aether, Alkohol und Amyloxydhydrat leicht mischbar. Es siedet bei 100° C., ist entzündlich und brennt mit leuch-

tender, grün gesäumter Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 3,77 nach Balard:

$^1/_2$ Vol. Amylgas	2,452
$^1/_2$ Vol. Chlor	1,224
1 Vol. Amylchlorür	3,676.

Man erhält das Amylchlorür, nach Balard, sehr leicht durch längeres Kochen einer Mischung von concentrirter wässeriger Chlorwasserstoffsäure und Amyloxydhydrat in einer mit dem unteren Ende des Liebig'schen Kühlapparates verbundenen Retorte, so dass die sich verflüchtigenden Dämpfe condensirt stets wieder zurückfliessen. Zuletzt wird das Product in eine kalt gehaltene Vorlage überdestillirt. Das farblose Destillat besteht aus zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere Amylchlorür ist. Um dasselbe von dem der Zersetzung entgangenen und noch darin aufgelösten Amyloxydhydrat zu befreien, hebt man es ab, und schüttelt es mit concentrirter Salzsäure, wovon letzteres aufgenommen wird. Durch öfteres Schütteln zuerst mit schwach alkalischem, hernach mit reinem Wasser, Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium und wiederholte Rectification ist dann das Amylchlorür leicht rein zu erhalten.

Nach Cahours bildet sich dasselbe ebenfalls durch Destillation eines Gemenges gleicher Gewichtstheile von fünffach Chlorphosphor und Amyloxydhydrat. Das Destillat wird auf die eben angegebene Weise weiter gereinigt.

Die alkoholische Lösung des Amylchlorürs wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; auch durch weingeistige Kalilauge in der Kälte nicht verändert. Durch Erhitzen der letzteren Mischung in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. bildet sich Chlorkalium und Amyloxyd-Aethyloxyd (s. d. S. 299).

Mit Schwefelkalium und Kaliumsulfhydrat verwandelt es sich unter denselben Verhältnissen in Amylsulfuret und Amylsulfhydrat.

Durch Einwirkung von trocknem Chlorgas im Sonnenlichte verwandelt sich das Amylchlorür, unter Salzsäurebildung, in eine ziemlich klare, farblose Flüssigkeit von starkem camphorartigen Geruch von der Zusammensetzung $C_{10}H_3Cl_9$, welche man demnach als achtfach gechlortes Amylchlorür betrachten könnte. Aller Wahrscheinlichkeit nach gehört aber dies Product nicht mehr der Amylreihe an, sondern möchte eher das Chlorid des sechsfach gechlorten Valerylradicals sein: $C_{10}H_3Cl_9 = \left(C_8\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_6\end{matrix}\right.\right)C_2,^\frown Cl_3$. Es wäre zu prüfen, ob die ausserhalb des Radicals stehenden drei Chloratome durch Behandlung mit Kalilauge gegen Sauerstoff sich austauschen lassen, und ob hierbei sechsfach gechlorte Valeriansäure entsteht.

Amylbromür.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})Br$. — Es ist ein farbloses, mit

Wasser nicht mischbares, und darin untersinkendes Liquidum von knoblauchartigem Geruch und scharfem Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Aether. Vom Sonnenlichte erleidet es keine Veränderung. Es lässt sich schwer entzünden und brennt mit grünlicher Flamme. Wässerige Kalilauge ist ohne Einwirkung auf dasselbe; von alkoholischer Kaliflüssigkeit dagegen wird es rasch zersetzt, wahrscheinlich in ähnlicher Weise, wie die Chlorverbindung.

Nach Cahours entsteht das Amylbromür durch Erhitzen eines Gemenges von 45 Thln. Amyloxydhydrat, 3 Thln. Phosphor und 8 Thln. Brom in einer mit Vorlage versehenen Retorte. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Amyljodür.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})J$. — Es ist eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem ätherischen Geruch und scharfem, beissendem Geschmack, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar; siedet bei 146°C. Sein specif. Gewicht ist gleich 1,51 bei 11°C. Seine Dampfdichte beträgt 6,675 (Cahours):

$^1/_2$ Vol. Amylgas	2,452
$^1/_2$ Vol. Joddampf	4,383
1 Vol. Amyljodür	6,835.

Es lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur durch einen brennenden Körper nicht entflammen, aber sein Gas brennt mit purpurrother Flamme.

Nach Frankland bereitet man das Amyljodür am besten auf die Weise, dass man in 7 Thln. Amyloxydhydrat nach und nach 4 Thle. Jod löst und vor jedem Zusatz von Jod ein Stückchen Phosphor einträgt, bis die damit geschüttelte Flüssigkeit fast ganz farblos geworden ist. Dieselbe besitzt dann eine ölige Consistenz und stösst an der Luft reichliche Dämpfe von Jodwasserstoffsäure aus. Wenn man sie darauf aus dem Oelbade destillirt, so geht ein farbloses, viel Jodwasserstoffsäure und unverändertes Fuselöl enthaltendes Liquidum in die Vorlage über, welches zur Entfernung jener Säure mit einer geringen Menge von Wasser geschüttelt und nach vierundzwanzigstündigem Stehen über Chlorcalcium rectificirt wird. Es fängt meist schon bei 120°C. an zu sieden; allmälig aber steigt die Siedetemperatur auf 146°C., wobei etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit übergeht. Dieses letzte Drittel ist gesondert aufzufangen. Dasselbe ist, wenn durch das Waschen mit Wasser nicht alle Jodwasserstoffsäure entfernt war, durch freies Jod violett gefärbt, von dem es durch abermalige Rectification über Quecksilber leicht befreit werden kann. (Was bei der ersten fractionirten Destillation zwischen 120° und 146° C. übergeht, ist ein Gemenge von Amyljodür und Amyloxydhydrat und kann mit Vortheil zur Darstellung neuer Portionen

reinen Amyljodürs benutzt werden, zu welchem Zwecke man es aufs Neue mit Jod und Phosphor versetzt.)

Von wässeriger Kalilauge wird das Amyljodür wenig verändert, von alkoholischer aber beim Erwärmen leicht in Jodkalium und Amyloxyd-Aethyloxyd (?) verwandelt. — Das Sonnenlicht bewirkt eine langsame Zersetzung, indem es sich vom freiwerdenden Jod röthet. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Quecksilber entsteht Jodquecksilber und eine Verbindung von Quecksilber mit Amyl, das Amylquecksilber.

Kalium wirkt energisch darauf ein, wenn man beide bis zum Schmelzpunkte des ersteren erhitzt, und zerlegt es in Jodkalium und Amyl.

Sein Verhalten gegen Zink und Zinkamalgam findet sich beim Amyl S. 294 und weiter unten bei Amylwasserstoff beschrieben.

Auch metallisches Zinn bewirkt bei einer Temperatur von 220° bis 240° C. eine ähnliche Zersetzung.

Amylcyanür.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})C_2N$. — Es ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von eigenthümlichem, widerlichem Geruch, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Sein specif. Gewicht beträgt 0,806 bei 20° C. Es siedet constant bei 146° C., ist entzündlich und brennt mit leuchtender, russender Flamme. Seine Dampfdichte ist von Frankland und mir gleich 3,333 gefunden:

1/2	Vol.	Amyldampf	2,452
1/2	„	Cyangas	0,898
1	„	Amylcyanürdampf	3,350.

Man erhält das Amylcyanür durch trockne Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. gepulvertem Cyankalium und 3 Thln. amyloxydschwefelsaurem Kali, am besten aus gewöhnlichen, auf einem Drahtnetz über Kohlen liegenden Medicinflaschen, in deren Hals eine etwas weite, gebogene Glasröhre eingesetzt ist, die mit ihrem anderen Ende in einer Vorlage oder einem Liebig'schen Kühlapparat mündet. Wollte man grössere Quantitäten auf einmal erhitzen, so würde man wegen der ungleichmässigen Vertheilung der Wärme eine grosse Menge von Nebenproducten erhalten.

Das weingelb gefärbte flüssige Destillat enthält ausser Cyanamyl noch cyansaures Amyloxyd (von dem Gehalt des käuflichen Cyankaliums an cyansaurem Kali), Cyanammonium und kohlensaures Ammoniak. Um jenes von diesen Beimengungen zu trennen, muss man es wiederholt mit Wasser schütteln. Es wird darauf über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei man das, was bei 146° C. übergeht, gesondert auffängt.

Das Amylcyanür ist auch leicht durch wiederholte Destillation von Amylchlorür oder oxalsaurem Amyloxyd über gepulvertes Cyankalium zu erhalten.

Kochende Kalilauge, besonders weingeistige, zerlegt das Amylcyanür ähnlich wie das Cyanäthyl leicht in capronsaures Kali und Ammoniak. — Seine alkoholische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. — Kalium bildet damit beim Erwärmen Cyankalium und unter anderen nicht näher untersuchten Producten eine dem Kyanäthin (s. Aethylcyanür) ähnliche organische Salzbase.

Amylrhodanür.

Amylsulfocyanür; Schwefelcyanamyl. — Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})C_2NS_2$. — Es ist eine hellgelbe, auf Wasser schwimmende, ölartige Flüssigkeit von starkem knoblauchartigen Geruch, welche sich beim Aufbewahren dunkler färbt. Wahrscheinlich rührt dies von fremdartigen Beimengungen her. Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar und kann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt werden. Sein specif. Gewicht beträgt 0,905 bei 20° C. Es siedet bei 197° C., ist entzündlich und brennt mit weisser, russender Flamme. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Amyldithionsäure (s. d.).

Zur Darstellung des Amylrhodanürs empfiehlt O. Henry, gleiche Volumen krystallisirtes amyloxydschwefelsaures Kali und Kaliumrhodanür, — Medlock 2 Thle. amyloxydschwefelsaures Kali und 1 Thl. Kaliumrhodanür — innig gemengt, in einer weiten, mit gut abgekühlter Vorlage versehenen Retorte zu destilliren. Das mit Wasser in reichlicher Menge übergehende, auf diesem schwimmende rohe Oel wird abgehoben, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, wobei der Siedepunkt allmälig von 170° auf 260° C. steigt. Durch fractionirte Destillation erhält man hieraus das Amylcyanür von constantem Siedepunkt (197° C.).

Amylsulfuret.

Einfach Schwefelamyl. — Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})S$. — Es ist eine farblose, stark nach Zwiebeln riechende und schmeckende Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar; siedet bei ohngefähr 210° C. Seine Dampfdichte beträgt 6,3 (Balard):

1	Vol.	Amyldampf	4,909
1/6	„	Schwefeldampf . . .	1,105
1	„	Schwefelamyldampf .	6,014.

Man erhält das Amylsulfuret, nach Balard, durch Destillation einer Mischung von Amylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium, oder besser, indem man beide in einer hermetisch verschlossenen Röhre anhaltend einer Temperatur von 100° C. aus-

setzt. Es scheidet sich dann auf Zusatz von Wasser aus, worin das gleichzeitig gebildete Chorkalium gelöst bleibt. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation wird es völlig rein erhalten.

Amyldisulfuret; zweifach Schwefelamyl, $(C_{10}H_{11})S_2$, ist ein bernsteingelbes Liquidum von sehr heftigem, durchdringendem Knoblauchgeruch. Sein specif. Gewicht beträgt 0,918 bei 18° C. Es siedet zwischen 240° und 260° C., ist entzündlich und brennt mit weisser, stark leuchtender Flamme.

O. Henry erhielt dasselbe durch Destillation gleicher Volumen von krystallisirtem amyloxydschwefelsauren Kali und einer sehr concentrirten Lösung von zweifach Schwefelkalium, aus einer sehr geräumigen Retorte, weil sich die Mischung dabei stark aufbläht. Das mit dem Wasser übergehende, darauf schwimmende gelbe Oel wird davon abgehoben und zu wiederholten Malen von geschmolzenem Chlorcalcium abdestillirt. Was zuerst bei 210° C. übergeht, ist ziemlich reines einfach Schwefelamyl. Später destillirt zwischen 240° und 260° C. das zweifach Schwefelamyl über.

Concentrirte Kalilauge und Ammoniak sind fast ganz ohne Einwirkung auf zweifach Schwefelamyl, gleichfalls Salzsäure und Königswasser. — Concentrirte Schwefelsäure bewirkt in der Kälte eine schwache Färbung, beim Erhitzen eine Bräunung, wobei schweflige Säure entweicht. Auf nachherigen Zusatz von Wasser erhält die Flüssigkeit ein milchiges Ansehen und verbreitet dann einen an Thymian und zugleich an Rettig erinnernden Geruch. — Kochende verdünnte Salpetersäure oxydirt das zweifach Schwefelamyl zu Amyldithionsäure.

Das einfach Schwefelamyl kann sich, wie das Aethylsulfuret, mit den Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen vereinigen, in denen es die Rolle einer Säure zu spielen scheint; doch haben sich dieselben bis jetzt noch nicht durch directe Vereinigung ihrer näheren Bestandtheile hervorbringen lassen. Ihre Darstellung gelingt aber leicht aus dem

Amylsulfhydrat.

Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl; Amylmercaptan. — Zusammensetzung: HS . $C_{10}H_{11}S$. — Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von sehr durchdringendem, zwiebelartigem Geruch; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 0,835 bei 21° C. Es siedet bei 117° C. (Krutzsch); das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 3,63 (Krutzsch):

1/2	Vol.	Schwefelamyldampf . . .	3,007
1/2	„	Schwefelwasserstoffgas . .	0,587
1	„	Amylsulfhydratdampf . .	3,594.

Das Amylsulfhydrat entsteht, nach Krutzsch, durch Destillation der gemischten concentrirten Lösungen von amyloxydschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat, welches letztere mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt sein muss, aus einem Oel- oder Chlorcalciumbade, um Stossen zu vermeiden. Das mit Wasser übergehende Oel wird abgehoben, mit Wasser noch einige Male geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt. — Man erhält es ebenfalls, nach Balard, durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Chloramyl, am besten in einem verschlossenen Gefässe. Das Product wird mit Wasser versetzt und das dadurch ausgeschiedene Oel wiederholt mit neuen Portionen Wasser geschüttelt, um es von beigemengtem Alkohol zu befreien.

Das Amylsulfhydrat wird von Kalilauge auch in der Wärme nicht verändert. — Längere Zeit der Luft ausgesetzt, erleidet es allmälig eine Zersetzung, in Folge deren es in einfach (zweifach?) Schwefelamyl übergeht. — Durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt es sich, wie das zweifach Schwefelamyl und das Amylrhodanür, in Amyldithionsäure. — Quecksilberoxyd sowie mehrere Metallsalze bewirken in Berührung mit dem Amylsulfhydrat einen Austausch des Wasserstoffs gegen Metall, wodurch die sogenannten Amylmercaptide entstehen, Doppelverbindungen von Amylsulfid mit Schwefelmetallen. Von diesen sind erst wenige bekannt.

Amylsulfid-Blei scheidet sich als gelbes, terpentinähnliches Coagulum aus, wenn man Amylsulfhydrat in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt.

Amylsulfid-Kupfer ist eine grüne, klebrige Masse, die beim Vermischen von Amylsulfhydrat mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ausfällt.

Amylsulfid-Quecksilber. Amylsulfhydrat und Quecksilberoxyd wirken mit grosser Heftigkeit und starker Wärmeentwickelung auf einander und vereinigen sich zu einem klaren, farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer blätterig und strahlig krystallinischen, durchscheinenden Masse erstarrt. Dieses Salz ist im Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether nur wenig löslich. Das, was in der Siedhitze davon aufgenommen ist, scheidet sich beim Erkalten in krystallinischen Schuppen wieder aus. Es schmilzt bei 100° C. zu einem klaren Liquidum. Von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wird es langsam unter Schwärzung zersetzt. Kalilauge, selbst siedende, ist ohne Einwirkung darauf.

Eine dem Kohlensulfid-Aethyl correspondirende Verbindung von Kohlensulfid mit Schwefelamyl ist noch nicht bekannt, eben so wenig eine der Aethylsulfokohlensäure entsprechende Amylsulfokohlensäure.

Amyloxydsulfokohlensäure.

Syn. **Xanthamylsäure; zweifach Amyl-Oxysulfocarbonat** (Berzelius).

Zusammensetzung: $HO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$. — Diese Säure scheidet sich, nach Erdmann, beim Uebergiessen des Kalisalzes mit verdünnter Salzsäure als eine blassgelbe ölartige Verbindung ab, welche sauer reagirt, einen sehr unangenehmen durchdringenden Geruch besitzt, und, entzündet, mit leuchtender Flamme brennt. Sie ist nur wenig schwerer als Wasser und wird davon sehr bald zersetzt. Auf die Haut gebracht, bewirkt sie eine gelbe Färbung derselben.

Amyloxydsulfokohlensaures Kali, $KO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$, entsteht, wenn man eine Lösung von geschmolzenem, vom Krystallwasser befreitem Kalihydrat in Amyloxydhydrat bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und Kohlensulfid versetzt. Das sich dabei erhitzende Gemisch erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei von glänzenden blassgelben Schuppen. Dieses Salz wird darauf durch Waschen mit wasserfreiem Aether, worin es nur wenig löslich ist, von der Mutterlauge befreit und zwischen oft erneutem Fliesspapier ausgepresst. — Im trocknen Zustande ist es wasserfrei, in Alkohol und Wasser, besonders in warmem, mit gelber Farbe leicht löslich, und besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Durch Umkrystallisiren aus den heiss gesättigten Lösungen kann es leicht von grosser Reinheit erhalten werden.

Durch Jod erleidet es eine ähnliche Umwandlung wie das äthersulfokohlensaure Kali, nämlich in Amyl-Dioxysulfocarbonat (s. d. S. 324) und Jodkalium.

Amyloxydsulfokohlensaures Ammoniumoxyd, $H_4NO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$, krystallisirt aus der Lösung in Alkohol oder Aether in langen farblosen Prismen, welche sich beim vorsichtigen Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren. Es ist auch im Wasser löslich und scheidet sich aus einer kalt gesättigten Lösung beim Verdampfen im Vacuum in prismatischen Krystallen aus. Doch erleidet es, namentlich in verdünnter wässeriger Lösung, allmälig eine Zersetzung, die sich durch Aussonderung eines ölartigen Productes kund giebt. Versucht man, die wässerige Lösung im Wasserbade abzudampfen, so verflüchtigt sich das Salz zugleich mit den Wasserdämpfen. Im trocknen Zustande erleidet es an der Luft nach und nach eine Veränderung, und es bildet sich Ammoniumrhodanür neben einem gelben Oel von unbekannter Zusammensetzung. W. Johnson hat jenes Salz neben sulfocarbaminsaurem Amyloxyd (s. d. S. 324) durch Zersetzung des Amyldioxysulfocarbonats mit concentrirter wässeriger Ammoniaklösung erhalten.

Die Salze der schweren Metalle mit der Amyloxydsulfokohlensäure sind meist in Wasser unlöslich und lassen sich durch Fällung der Kali- oder Ammoniumoxydverbindung mit löslichen Metallsalzen darstellen.

Amyloxydsulfokohlensaures Bleioxyd, $PbO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Kalisalzes und von essigsaurem Bleioxyd als weisses, beim Kochen sich schwärzendes Pulver nieder, welches sich im Uebermaass von Alkohol löst. Beim freiwilligen Verdunsten desselben krystallisirt es in zarten glänzenden Blättchen aus.

Das **Kupfersalz** ist eine citrongelbe flockige Masse; das **Quecksilberoxydsalz** und **Silbersalz** sind weisse Niederschläge. Letzteres wird durch Licht wie durch gelindes Erwärmen leicht geschwärzt.

Kohlensulfid-Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . CS_2$. — Es ist eine ölartige, bernsteingelbe Flüssigkeit von stark ätherartigem Geruch, und entsteht durch Zersetzung des Amyl-Dioxysulfocarbonats, wenn man letzteres bis zum Sieden (187° C.) erhitzt. Es destillirt unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Kohlenoxydgas über.

Eben so wenig sorgfältig, wie diese Aetherart, sind die Doppelverbindungen untersucht, welche das Kohlensulfid-Amyloxyd mit Kohlensulfid-Methyloxyd und Aethyloxyd eingeht.

Das **Kohlensulfid-Amyloxyd-Methyloxyd**, $C_2H_3O . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$, und das **Kohlensulfid-Amyloxyd-Aethyloxyd**, $C_4H_5O . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$, entstehen durch Destillation einer Mischung von amyloxyd-sulfokohlensaurem Kali und methyloxyd-schwefelsaurem oder äthyloxyd-schwefelsaurem Kali. Letzteres ist eine gelbe aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich mit concentrirter Ammoniaklösung zersetzt; unter den Zersetzungsproducten ist Amylsulfhydrat beobachtet. — Ersteres soll mit Ammoniak sich in sulfocarbaminsaures Amyloxyd und Methylsulfhydrat verwandeln.

Amyldioxysulfocarbonat.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . C_2(S_4O)$. — Von **Desains** 1847 entdeckt. — Von seinen Eigenschaften ist nicht mehr bekannt, als dass es ein in Wasser unlösliches gelbes, riechendes Oel darstellt, welches bei 187° C. ins Sieden geräth und sich dabei unter Bildung von Kohlensulfid-Amyloxyd zersetzt.

Seine Darstellung ist der des Aethyldioxysulfocarbonats ganz analog. Man versetzt amyloxydsulfokohlensaures Kali mit etwas Wasser und trägt dann unter beständigem Umrühren fein gepulvertes Jod ein. Hierbei entsteht Jodkalium und Amyldioxysulfocarbonat, welches auf der Jodkaliumlösung als gelbes Oel schwimmt.

$$\underbrace{KO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2}_{\text{amyloxydsulfokohlensaures Kali}} + J = \underbrace{C_{10}H_{11}O . C_2(S_4O)}_{\text{Amyldioxysulfocarbonat}} + KJ.$$

(Wenn man das Jod ohne hinlänglichen Zusatz von Wasser sogleich zu dem Kalisalze hinzufügt, so erfolgt leicht eine so starke Erhitzung der Mischung, dass sich die neue Verbindung zersetzt.) Das Oel wird mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet.

Durch Behandlung mit concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit erleidet es eine Zersetzung in sulfocarbaminsaures Amyloxyd (s. d.) und amyloxydsulfokohlensaures Ammoniumoxyd.

Sulfocarbaminsaures Amyloxyd.

Xanthamylamid. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right.$ — Es ist ein klares, schwach gelb gefärbtes ölartiges Liquidum, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, flüchtig, aber nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Nach W. Johnson bildet sich dieser Aether zugleich mit amyloxydsulfokohlensaurem Ammoniumoxyd und unter Abscheidung von Schwefel durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Amyldioxysulfocarbonat nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2[C_{10}H_{11}O . C_2(S_4 O)]}_{\text{Amyldioxysulfocarbonat}} + 2H_3N = \underbrace{C_{10}H_{11}O . \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right.}_{\text{sulfocarbaminsaures Amyloxyd}}$$
$$+ \underbrace{H_4NO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2}_{\text{amyloxydsulfokohlensaures Ammoniumoxyd}} + 2S.$$

Uebergiesst man 1 Vol. Amyldioxysulfocarbonat mit 3 Vol. einer concentrirten wässerigen Lösung von Ammoniak, und erwärmt gelinde, so fängt die Mischung nach einigen Minuten an sich zu trüben, Schwefel scheidet sich ab, und nach vier bis fünf Stunden hat sich das Ganze in eine teigige Masse verwandelt. Dieselbe wird mit Wasser verdünnt und auf ein angefeuchtetes Filter gebracht. Das mit hellgelber Farbe in Wasser gelöste amyloxydsulfokohlensaure Ammoniumoxyd fliesst ab, und auf dem Filter bleibt ein ölartiges Liquidum, welches, nachdem es mit Wasser sorgfältig ausgewaschen ist, aus sulfocarbaminsaurem Amyloxyd besteht mit freiem Schwefel gemengt. Giesst man darauf dies vom anhängenden Wasser so viel als möglich befreite Gemenge auf ein trocknes Filter, so geht das sulfocarbaminsaure Amyloxyd hindurch und der Schwefel bleibt darauf zurück. Zur völligen Reinigung wird jenes im Vacuum über Schwefelsäure, und zuletzt durch einen Strom von trocknem Kohlensäuregas getrocknet, welches man unter gelindem Erhitzen hindurchleitet.

Wie schon erwähnt, erleidet das sulfocarbaminsaure Amyloxyd beim Erhitzen eine Zersetzung. Es geräth bei 184° C. ins Sieden, dabei geht Amylsulfhydrat über und Cyanursäure bleibt zurück:

$\left(C_{10}H_{11}O \cdot \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases}\right) = 3\,(HS \cdot C_{10}H_{11}S) + 3\,HO \cdot C_6N_2O_3$. — An [d]er Luft auf einem Platinblech erhitzt, giebt es reichlich weisse [D]ämpfe aus und brennt mit leuchtender gelber Flamme. — Beim Kochen [m]it Kalilauge oder Barytwasser zerlegt es sich in Amyloxydhydrat [u]nd Kalium- (Baryum-) rhodanür:

$$C_{10}H_{11}O \cdot \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases} + KO.HO = C_{10}H_{11}O.HO + K.C_2NS_2 + 2\,HO.$$

Dabei wird zugleich etwas Ammoniak frei. — Schwefelsäure löst es in der Kälte auf und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder fallen. Erwärmt man aber die Lösung, so entweicht schweflige Säure und es tritt Verkohlung ein. — Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch ein, rothe Dämpfe entweichen in reichlicher Menge, und auf nachherigen Zusatz von Wasser trübt sich die Lösung durch Ausscheidung von Oeltropfen. — Chlorwasser greift es unmittelbar an, und bewirkt, unter Ausscheidung von Schwefel, die Bildung eines flüchtigen ölartigen Products. — Brom verwandelt sich damit in eine weisse feste Masse, welche mit Alkohol eine milchige Flüssigkeit giebt. Durch Zusatz von Wasser wird daraus ein farbloses Oel abgeschieden. — Jod löst sich in der Kälte darin zu einer rothen Flüssigkeit, dieselbe entfärbt sich rasch beim Erwärmen, und es entsteht ein in Alkohol lösliches farbloses Oel.

Eine wässerige Lösung von Platinchlorid erzeugt mit sulfocarbaminsaurem Amyloxyd einen copiösen gelben Niederschlag, welcher einen schwachen eigenthümlichen Geruch besitzt, in Alkohol leicht löslich ist, und sich daraus beim Verdunsten krystallinisch wieder abscheidet, wahrscheinlich eine Doppelverbindung beider. Wendet man statt der wässerigen eine alkoholische Platinlösung an, so bleibt die Verbindung von vorn herein gelöst, beim Verdunsten setzen sich rothe Krystalle ab.

Alkoholische Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, Kupferchlorid und salpetersaurem Silberoxyd erzeugen ebenfalls keine Fällungen mit einer gleichen Lösung von sulfocarbaminsaurem Amyloxyd; aber Quecksilberchlorid bewirkt darin einen starken Niederschlag, aus einer Doppelverbindung von

sulfocarbaminsaurem Amyloxyd mit Quecksilberchlorid, $C_{10}H_{11}O \cdot \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases} + 4\,HgCl$, bestehend. Man erhält dieselbe, wenn man eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid im Ueberschuss in die alkoholische Lösung von sulfocarbaminsaurem Amyloxyd einträgt, als weisse, aus kleinen federartigen Krystallen bestehende Masse. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen, worin es beinahe unlöslich ist, und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Dieses Doppelsalz ist in Wasser unlöslich, wird aber allmälig davon zersetzt, wobei der Geruch von Amyloxydhydrat zum Vorschein kommt. — Beim Kochen mit Kalilauge erhält man eine schwarze Masse und Amyloxydhydrat wird frei. — Auch concentrirte Ammoniaklösung

zersetzt es schon in der Kälte unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber. — Barytwasser macht daraus einen aromatisch riechenden, flüchtigen Körper frei und hinterlässt gleichfalls Schwefelquecksilber. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken eine völlige Zerstörung. — Chlorwasserstoffsäure, welche es in der Kälte unverändert lässt, zieht beim Kochen einen Theil des Quecksilberchlorids aus, und hinterlässt eine daran ärmere, weisse, weiche, feste Substanz, welche die Eigenschaft hat, an den Glaswänden fest zu adhäriren, beim Erhitzen zu einem weissen, halb durchsichtigen Oel schmilzt.

Amylwasserstoff.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})H$. — Es ist ein klares, farbloses, leicht bewegliches Liquidum von angenehmem, dem des Chloroforms ähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, dagegen mit Alkohol und Aether mischbar. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser wieder ausgeschieden. Es ist die leichteste, bis jetzt bekannte Flüssigkeit, da sein specif. Gewicht nur 0,6385 bei 14°C. beträgt. Bei — 24°C. wird es noch nicht fest, siedet bei 30°C. Sein Dampf ist leicht entzündlich und verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme. Das specif. Gewicht desselben beträgt 2,500 (Frankland):

$^1/_2$ Vol. Amyldampf	2,454
$^1/_2$ Vol. Wasserstoff	0,035
1 Vol. Amylwasserstoffdampf . .	2,489.

Es ist eine ausnehmend beständige Verbindung, auf welche die stärksten Agentien nur geringe oder gar keine Einwirkung üben. Selbst von rauchender Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Frankland, welcher den Amylwasserstoff zuerst darstellte, hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holztheer von Reichenbach erhaltene, flüchtige Flüssigkeit, welche derselbe Eupion genannt hat, als flüchtigsten Bestandtheil Amylwasserstoff enthalte, und dass es auch in dem gewöhnlichen Leuchtgase vorhanden sei.

Die Bildungsweise des Amylwasserstoffs ist der des Aethylwasserstoffs sehr ähnlich. Es entsteht, nach Frankland's Beobachtung, durch Zersetzung des Amyljodürs mittelst Zink bei Gegenwart von Wasser nach folgender Gleichung: $(C_{10}H_{11})J + 2Zn + HO = (C_{10}H_{11})H + ZnJ . ZnO$. — Bringt man Amyljodür mit dem gleichen Volumen Wasser und einer hinreichenden Menge fein granulirten Zinks in eine Glasröhre, wie sie S. 92 beschrieben ist, die sodann hermetisch verschlossen wird, und setzt letztere im Oelbade einer Temperatur von ohngefähr 142°C. aus, so erfolgt die in obiger Formel ausgesprochene Zersetzung mit grosser Schnelligkeit. Man lässt alsdann die Röhre erkalten, schneidet die Spitze ab,

und verbindet das offene Ende mit einer guten Kühlvorrichtung. Wird darauf die Röhre in ein auf 60° C. erwärmtes Wasserbad getaucht, so destillirt der leicht flüchtige Amylwasserstoff rasch farblos über. Nachdem das Destillat 24 Stunden lang über Stücken von Kalihydrat gestanden hat und nochmals aus einem Wasserbade von 35° C. rectificirt ist, erhält man die Verbindung vollkommen rein.

Wie schon S. 294 bemerkt, bildet sich der Amylwasserstoff aus Amyljodür und Zink auch ohne Gegenwart von Wasser durch partielle Zersetzung des Amylradicals, indem sich zwei Atome desselben in Amylwasserstoff und Amylen zerlegen: $2 C_{10} H_{11} = (C_{10} H_{11}) H + C_{10} H_{10}$. Beide, flüchtigere Körper als das Amyl, können durch Schütteln mit stark rauchender Schwefelsäure von einander getrennt werden, von welcher das Amylen absorbirt wird.

Auch das Amylzink, $(C_{11} H_{11}) Zn$, welches durch Einwirkung von Zink auf Amyljodür bei 180° C. entsteht, giebt zur Bildung von Amylwasserstoff Veranlassung, indem es sich mit Wasser sogleich in dieses und Zinkoxyd zerlegt.

Caproyl.

Zusammensetzung: $C_{12} H_{13}$. — Radical der Caproylverbindungen, ist von Brazier und Gossleth 1850 entdeckt.

Es ist ein farbloses ölartiges Liquidum von angenehmem aromatischen Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 202° C.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in dem Radical der Oenanthylsäure, $(C_{12} H_{13})^\frown C_2$, als Paarling mit C_2 verbunden, enthalten und wird aus dieser durch Elektrolyse auf ähnliche Weise abgeschieden, wie das Butyl aus der Valeriansäure. Man bedient sich dazu am besten einer concentrirten Lösung des önanthylsauren Kalis und des S. 281 abgebildeten und beschriebenen Apparates. Das Caproyl scheidet sich während der Elektrolyse jenes Salzes auf der Oberfläche als eine ölige Schicht ab, enthält aber noch andere Substanzen, wie es scheint besonders önanthylsaures Caproyloxyd, beigemengt, von denen man es durch Kochen und schliesslich durch Destillation mit alkoholischer Kalilauge befreien kann. Das alkoholische Destillat wird mit Wasser versetzt, das darin unlösliche Oel wiederholt mit diesem gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und mehrmals rectificirt, bis man das Product von constantem Siedepunkt (202° C.) erhält.

Das Caproyl ist ein sehr beständiger Körper, und widersteht der Einwirkung der meisten Agentien. Es ist deshalb auch noch nicht gelungen, eine seiner Verbindungen direct daraus darzustellen. Schwefelsäure und selbst mässig concentrirte Salpetersäure lassen es unverändert. Durch eine wiederholte Destillation mit einer Mischung von beiden, wird

es theilweise oxydirt und in eine der fetten Säuren verwandelt, wie es scheint Capronsäure, $HO . (C_{10} H_{11})^{\frown}C_2, O_3$. — Chlor wirkt selbst im zerstreuten Lichte energisch darauf ein, und verwandelt es, während Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge frei wird, in eine zähe Masse, welche sich beim Sieden unter Entbindung von Salzsäuredämpfen und Ausscheidung von Kohle zersetzt.

Von den Verbindungen des Caproyls ist bis jetzt nur der Caproyl-alkohol, das Caproyloxydhydrat, bekannt.

Caproyloxydhydrat.

Zusammensetzung: $C_{12} H_{13} O . HO$. — Nach Faget ist dieser Alkohol in dem Theil des rohen durch Gährung der Weintreber entstehenden Fuselöls enthalten, welcher zurückbleibt, nachdem das Amyl-oxydhydrat bei 132° C. abdestillirt ist. Ueber seine Reindarstellung hat derselbe übrigens Nichts weiter angegeben.

Es ist eine farblose, das Licht stark brechende ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, im Wasser unlöslich; siedet zwischen 148 und 154° C. Sein specif. Gewicht beträgt 0,833 bei 0° C., seine Dampf-dichte 3,53 (Faget).

Erhitztes Kalihydrat verwandelt es bei hinreichend hoher Temperatur unter Wasserstoffgasentbindung in capronsaures Kali. Mit Schwefel-säure scheint es sich, den übrigen Alkoholen analog, zu einer der Aether-schwefelsäure correspondirenden Verbindung, Caproyloxydschwefelsäure, zu vereinigen.

Capryl (Oenanthyl).

Durch Behandlung von Ricinusöl mit Kalihydrat erhielt Bouis neben Fettsäure einen flüchtigen Alkohol, den er selbst das eine Mal als Caprylalkohol, $C_{16} H_{17} O . HO$ (Capryloxydhydrat), und kurz darauf als Oenanthylalkohol, $C_{14} H_{15} O . HO$ (Oenanthyloxydhydrat), beschrieb. Später haben auch andere Chemiker, Moschnin und Wills, diesen Alkohol sowie mehrere daraus abgeleitete Verbindungen untersucht. Sie sind aber zu entgegengesetzten Resultaten gelangt. Ersterer glaubt den Alkohol für Capryloxydhydrat, Letzterer für Oenanthyloxydhydrat halten zu müssen.

Ausserdem hat vor Kurzem Railton durch eine exacte Bestimmung der Dampfdichte desselben zu zeigen gesucht, dass er Oenanthyloxyd-hydrat sei. Railton hat nämlich beobachtet, dass der in Rede stehende Alkohol eben so wie das Amyloxydhydrat während der Destillation Sauerstoff aufnimmt, und dabei zu einer Säure, die er für Oenanthyl-säure, $HO . C_{14} H_{13} O_3$, hält, oxydirt wird. Bei der Dampfdichtebestim-mung nach der Dumas'schen Methode, ohne besondere Vorsichtsmass-

regeln, muss daher ein Theil jenes Alkoholdampfes in Säuredampf verwandelt, und in Folge dessen das specifische Gewicht desselben zu hoch gefunden werden. Die von Bouis beobachtete Dampfdichte 4,5, welche mit der für das Capryloxydhydrat berechneten genau übereinstimmt, und welche Zahl auch Raitlon erhielt, als er auf die gewöhnliche Weise verfuhr, ist nach Letzterem falsch. Wenn man aus dem Ballon, der zur Bestimmung der Dampfdichte dient, zuvor die Luft mit Wasserstoff austreibt und dadurch hernach die Dämpfe vor der Berührung mit dem Sauerstoff bewahrt, so giebt der Versuch, wie Railton gezeigt hat, nur 4,0 als specifisches Gewicht jenes Alkoholdampfes, welche Zahl in der That mit der für den Dampf des Oenanthylalkohols berechneten genau übereinstimmt.

Obwohl jene Beobachtung die letztere Ansicht sehr unterstützt, so sind auf der anderen Seite die meisten Resultate der von jenem Alkohol ausgeführten Analysen, namentlich die von Moschnin gefundenen, ziemlich gut übereinstimmenden Zahlen, vielmehr der Annahme günstig, dass derselbe Caprylalkohol sei. Wenn man in Erwägung zieht, dass bei der Verbrennung der organischen, namentlich der kohlenstoffreichen Verbindungen der Kohlenstoff fast immer etwas zu niedrig gefunden wird, und ferner dass der hier in Rede stehende Körper leicht etwas Säure (Caprylsäure) beigemengt enthalten konnte, da er durch Destillation in einem Luft enthaltenden Gefäss gereinigt war, so hat offenbar diejenige Formel mehr Anspruch auf Wahrscheinlichkeit, wonach sich der procentische Kohlenstoffgehalt höher berechnet, als er gefunden ist. Jedenfalls ist kein Grund abzusehen, weshalb der Kohlenstoffgehalt bei den Analysen grösser gefunden werden sollte, als derselbe eigentlich ist. Dieses Sachverhältniss würde aber vorhanden sein, wenn man die analytischen Resultate auf die Formel des Oenanthylalkohols berechnete. Die Formel des letzteren erfordert 72,4 Procent, die des Caprylalkohols dagegen 73,84 Procent Kohlenstoff. Die meisten Kohlenstoffbestimmungen haben Zahlen ergeben, die in der Mitte zwischen beiden liegen, also viel mehr Grund, sie auf die Zusammensetzung des Caprylalkohols und nicht auf die des Oenanthylalkohols zu beziehen.

Die Siedetemperatur jener Verbindung ist, nach Moschnin und Wills, 178° C., und liegt demnach zwischen den nach dem Kopp'schen Gesetz der Siedepunkte homologer Körper berechneten Temperaturgraden, nämlich 170° C. für Oenanthylalkohol und 189° C. für Caprylalkohol.

Obige Thatsachen machen es einigermaassen wahrscheinlich, dass sich bei der Einwirkung von Kali auf Ricinusöl ein Gemenge von Oenanthylalkohol und Caprylalkohol erzeugt, je nach den Umständen vielleicht bald mehr von dem einen, bald mehr von dem anderen, und dass demnach die genannten Chemiker ebenfalls eine gemengte Substanz in Händen gehabt haben. So lange diese Frage noch unentschieden ist, halte ich es für gleichwerthig, ob jener Alkohol und die daraus abgelei-

teten Verbindungen hier als Verbindungen des Oenanthyl- oder Capryl-radicals beschrieben werden. Ich habe mich für Letzteres entschieden, da die Ansicht der meisten Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, dahin geht, dass jener Alkohol Caprylalkohol sei.

Capryl.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{17}$. — Von diesem Radical ist bis jetzt Nichts weiter bekannt, als dass es die angegebene Zusammensetzung hat, und durch Behandlung von Caprylchlorür mit Natrium in der Kälte entsteht. Gestattet man der Flüssigkeit, sich dabei zu erhitzen, so erhält man statt des Capryls das Caprylen, $C_{16}H_{16}$ (wahrscheinlich neben Caprylwasserstoff).

Capryloxydhydrat.

Caprylalkohol. — Zusammensetzung: $C_{16}H_{17}O \cdot HO$. — Es ist ein klares, farbloses, ölartiges Liquidum von angenehmem aromatischen Geruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Holzgeist und Aether mischbar. Es siedet bei 178° bis 180° C., und lässt sich unverändert destilliren; brennt mit weisser leuchtender Flamme. Sein specif. Gewicht ist 0,823 bei 17° C. (nach Wills nur 0,792), seine Dampfdichte ist von den meisten Beobachtern gleich 4,5 gefunden. Nach Railton dagegen, welcher bei der Dampfdichtebestimmung des Caprylalkohols, wie oben (S. 329) angegeben, durch Füllung des dazu dienenden Ballons mit Wasserstoff die Oxydation seines Dampfes vermied, beträgt dieselbe nur 4,0. Die erstere Zahl stimmt übrigens am besten mit dem berechneten specifischen Gewichte des Caprylalkohols überein:

16 Vol. Kohlendampf . . .	13,312
36 Vol. Wasserstoff	2,487
2 Vol. Sauerstoff	2,218
1 Vol. Capryloxydhydrat .	$\frac{18{,}017}{4} = 4{,}504$.

Das Capryloxydhydrat entsteht durch Destillation des beim Verseifen von Ricinusöl durch Kalilauge sich bildenden ricinusölsauren Kali mit festem Kalihydrat; es geht dabei in die Vorlage über, während Wasserstoffgas entweicht, und fettsaures Kali zurückbleibt:

$$\underbrace{KO \cdot C_{36}H_{33}O_5}_{\text{ricinusöls. Kali}} + 2(KO \cdot HO) = \underbrace{C_{16}H_{17}O \cdot HO}_{\text{Capryloxydhydrat}} + \underbrace{2KO \cdot C_{20}H_{16}O_6}_{\text{fettsaures Kali}} + 2H.$$

Nach Wills verseift man reines Ricinusöl mit Kalilauge, scheidet die Seife, ricinusölsaures Kali, durch Zusatz von Kochsalz aus, und

schmilzt die abgenommene harte Masse mit ohngefähr 1/3 ihres Gewichtes festen Kalihydrats, bis der Geruch nach Capryloxydhydrat deutlich hervortritt. Dieses vorläufige Erhitzen hat zum Zweck, das überschüssige Wasser auszutreiben. Die geschmolzene Masse wird dann, etwa fünf bis sechs Pfund auf einmal, in einer kupfernen Retorte weiter erhitzt. Zuerst geht etwa 1/2 Pfund einer trüben wässerigen Flüssigkeit über, welche nach Capryloxydhydrat riecht, darauf ohngefähr 9 bis 10 Unzen dieses rohen Alkohols. Es ist Sorge zu tragen, dass nicht durch zu starkes Erhitzen gegen Ende der Operation empyreumatische Stoffe, durch Zersetzung des fettsauren Kalis, mit übergehen. — Das rohe ölartige Product wird mit eingesenktem Thermometer für sich wiederum der fractionirten Destillation unterworfen, und dies mit den gegen 178° C. siedenden Portionen noch einige Male wiederholt, bis man die Verbindung von constantem Siedepunkt (178°C.) erhält. Die Ausbeute beträgt etwa 1/5 vom Gewichte des angewandten Ricinusöls.

Das Capryloxydhydrat löst, wie der gewöhnliche Alkohol, eine Menge verschiedener Stoffe auf, so das Jod, Phosphor, Schwefel, Fette, Harze, u. a. m. Mit Chlorcalcium, welches ebenfalls darin löslich ist, bildet es eine in schönen durchsichtigen Krystallen anschiessende Verbindung, welche aber durch Wasser und beim Erwärmen wieder in ihre näheren Bestandtheile zerlegt wird. Sie ist in heissem Caprylalkohol weniger löslich, als in kaltem.

Aetzkalk zersetzt das Capryloxydhydrat in der Hitze unter Entwickelung von Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. **Natron-Kalk** wirkt bei 250° C. noch nicht darauf ein; erst in höherer Temperatur wird Wasserstoff frei, und eine flüchtige Säure, wahrscheinlich Caprylsäure, bleibt mit dem Kali zurück. — Bei Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink bilden sich mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedener Dampfdichte, darunter besonders das bei 125° C. siedende Caprylen: $C_{16}H_{16}$. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Caprylalkohol und **Schwefelsäure**. Beide, in der Kälte gemischt, verbinden sich zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, welche neben freier Schwefelsäure die der Aetherschwefelsäure correspondirende Capryloxydschwefelsäure enthält. — Die Veränderungen, welche das Capryloxydhydrat durch **Salpetersäure** erleidet, sind je nach dem Concentrationsgrad der Säure verschieden. Verdünnte Säure verwandelt es vollständig in eine flüchtige flüssige Säure; concentrirtere Säure erzeugt damit ein Gemenge anderer theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Säuren, Buttersäure, Pimelinsäure, Lipinsäure und Bernsteinsäure.

Kalium und **Natrium** lösen sich in dem Caprylalkohol unter Wasserstoffentwickelung auf, wobei **Capryloxyd-Kali** (oder **Natron**) entsteht.

Capryloxyd

ist im freien Zustande noch nicht dargestellt, dagegen sind die Verbindungen desselben mit Methyloxyd, Aethyloxyd und Amyloxyd bekannt.

Capryloxyd-Methyloxyd, $C_2H_3O . C_{16}H_{17}O$, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 161°C. Sein specif. Gewicht beträgt 0,83 bei 16,5° C.; seine Dampfdichte ist gleich 4,2 gefunden.

Diese Aetherart entsteht durch Einwirkung von Methyljodür auf Capryloxyd-Natron: $NaO . C_{16}H_{17}O + C_2H_3J = NaJ + C_2H_3O . C_{16}H_{17}O$. Man verfährt, nach Wills, am besten auf die Weise, dass man von Natrium, Capryloxydhydrat und Methyljodür die ihren Aequivalenten entsprechenden Gewichtsmengen abwägt, dann das Natrium in dem Alkohol löst, und darauf das Methyljodür hinzufügt. Wenn die Einwirkung durch gelindes Erwärmen beendet ist, wird das Flüchtige von dem gebildeten Jodnatrium abdestillirt, und das Destillat wiederholt rectificirt, bis man es von ziemlich constantem Siedepunkt (161° bis 162°C.) erhält. Das bei dieser Temperatur Uebergegangene kann durch Zusatz von einem kleinen Stückchen Natrium vor nochmaliger Destillation, von der geringen Menge noch beigemengten Caprylalkohols völlig befreit werden.

Capryloxyd-Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{16}H_{17}O$, auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung mittelst Jodäthyl erhalten, ist ein farbloses, leicht flüssiges Liquidum, von dem charakteristischen Geruch aller flüchtigen Caprylverbindungen, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Es hat 0,791 specif. Gewicht bei 16°C., siedet bei 177°C. und brennt mit weisser leuchtender Flamme. Seine Dampfdichte ist gleich 5,095 gefunden (Wills).

Capryloxyd-Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_{16}H_{17}O$. — Seine Darstellungsweise ist der der zuvor beschriebenen Methylverbindung entsprechend. Während der Rectification des noch Caprylalkohol enthaltenden Rohproducts, sammelt man das bei 220° und 221°C. Uebergehende gesondert auf, bei welcher Temperatur der Siedepunkt eine Zeit lang stationär bleibt.

Das bei dieser Temperatur siedende Capryloxyd-Amyloxyd ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar, brennt mit stark leuchtender Flamme. Es hat 0,608 specif. Gewicht bei 20° C. Seine Dampfdichte beträgt 6,57 (Wills).

Capryloxydschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO.SO_3 + C_{16}H_{17}O.SO_3$. Sie bildet sich durch Vermischen von 2 Thln. Capryloxydhydrat mit 1 Thl. englischer

Schwefelsäure, was langsam und unter Abkühlung geschehen muss, um die Entbindung von schwefliger Säure zu vermeiden. Lässt man die anfangs homogene, dunkel gefärbte, saure Mischung sechs bis sieben Tage an einem mässig warmen Orte stehen, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere die überschüssige Schwefelsäure enthält, die obere braun gefärbte aber grösstentheils aus Capryloxydschwefelsäure besteht (Moschnin). — Um letztere rein zu erhalten, fällt man am besten ihr Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. Sie bleibt nach dem Verdunsten der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, im Vacuum über Schwefelsäure, als ein farbloses, syrupartiges, stark saures Liquidum zurück, welches im Wasser und Alkohol sehr löslich ist, sich beim Erhitzen leicht schwärzt, und dann Capryloxydhydrat ausgiebt, Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung löst. — Ihre Salze sind sammtlich in Wasser löslich.

Capryloxydschwefelsaures Kali, $KO\,SO_3 + C_{16}H_{17}O\,.\,SO_3 + HO$, wird durch Neutralisation der verdünnten freien Säure mit kohlensaurem Kali, oder einfacher durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten. Aus der von schwefelsaurem Baryt abfiltrirten Lösung scheidet es sich als weisses, perlmutterglänzendes Salz aus. Dasselbe ist luftbeständig, in Alkohol löslich, fängt beim Erhitzen an zu schmelzen, und verbrennt dann, ohne zu verkohlen, mit leuchtender Flamme.

Capryloxydschwefelsaurer Baryt, $BaO\,.\,SO_3 + C_{16}H_{17}O\,.\,SO_3 + 2\,HO$. Wird die rohe, zuvor mit Wasser verdünnte Capryloxydschwefelsäure, wie man sie durch Mischen von Schwefelsäure mit Caprylalkohol erhält, durch kohlensauren Baryt neutralisirt und die abfiltrirte Salzlösung im Wasserbade langsam eingedampft, so krystallisirt das Barytsalz, besonders schön beim Erkalten der heissen gesättigten Lösung auf + 5° C., in biegsamen Nadeln aus. Beim Verdampfen derselben über Schwefelsäure bleibt es als warzenförmige Masse zurück. Die Krystalle werden nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier perlmutterglänzend, und enthalten dann noch 2 Atome Krystallwasser. Sie sind in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich, und besitzen einen bitteren, hintennach süsslichen Geschmack. Weder in Lösung noch in fester Form verträgt das Salz eine Temperatur von 100° C. Auch durch längeres Stehen im Vacuum erfolgt Zersetzung; die Krystalle werden dabei roth, und entwickeln einen starken, zum Husten reizenden Geruch.

Das Kalksalz ist dem vorigen sehr ähnlich; es krystallisirt in weissen, bitter schmeckenden Tafeln, die sich fettig anfühlen.

Das neutrale Bleisalz, welches durch Neutralisation der rohen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd entsteht, ist leicht krystallisirbar, und reagirt sauer. — Ein basisches Salz, wahrscheinlich mit 2 Atomen Bleioxyd, wird durch Digeriren der wässerigen Auflösung der vorigen Verbindung mit Bleioxyd erhalten. Die farblose, alkalisch reagirende Lösung hinterlässt das Salz nach dem Verdampfen als eine durchsichtige

Masse. Sie zieht aus der Luft Kohlensäure an, überzieht sich in Folge dessen mit einer Haut von kohlensaurem Bleioxyd, und geht dabei allmälig in sauer reagirendes, neutrales capryloxydschwefelsaures Bleioxyd über.

Caprylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_{16}H_{17})Cl$. — Es ist ein angenehm, wie Orangen riechendes Liquidum, mit Wasser nicht mischbar, und auch in Alkohol nur wenig löslich, siedet constant bei 175° C. und brennt mit russender, grün gesäumter Flamme. Seine Lösung fällt Silbersalze nicht. — Bouis erhielt diese Verbindung unmittelbar durch Behandlung von Capryloxydhydrat mit Chlorwasserstoffsäure.

Caprylbromür.

Diese Aetherart ist von Moschnin durch Behandlung einer Auflösung von 5 Thln. Brom in 8 Thln. Caprylalkohol mit Phosphor bis zur Entfärbung der roth gefärbten Flüssigkeit erhalten. Bei darauf folgender Destillation geht ein ölartiges, sauer reagirendes Liquidum von starkem narkotischen Geruch über, woraus auf Zusatz von Wasser die Bromverbindung sich abscheidet, die zur weiteren Reinigung zuerst mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, dann mit destillirtem Wasser gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet wird.

Das so bereitete Caprylbromür ist schwerer als Wasser und darin unlöslich; durch Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Bromkalium und Capryloxydhydrat. Wenn man versucht, es für sich zu destilliren, so erhält man ein gelbliches Destillat von ganz anderen Eigenschaften, welches die Augen stark zu Thränen reizt, auf Wasser schwimmt, und weniger Brom enthält, als die Formel des Caprylbromürs verlangt.

In der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand. Aus diesem Grunde lässt sich die Siedetemperatur der Verbindung nicht bestimmen. Auch hat Moschnin dieselbe in reinem Zustande nicht analysirt.

Capryljodür.

Es ist von Wills auf ähnliche Weise wie das Bromür erhalten, nämlich durch Behandlung von Jod, in Caprylalkohol gelöst, mit Phosphor so lange, bis sich fester Jodphosphor abscheidet. Es bildet sich dabei eine dunkle Flüssigkeit, welche mit Wasser gewaschen und über Kalk und Quecksilber abdestillirt wird. Was bei nachheriger Rectification gegen 191° und 192° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen. Dieses, das Capryljodür, erscheint so lange es heiss ist, farblos, beim Erkalten wird es dunkel.

Cetyl.

Mit diesem Namen hat man das noch nicht isolirte Radical des bei der Verseifung des Wallraths mit einem Alkali freiwerdenden Alkohols, des sogenannten Aethals (Cetyloxydhydrat), belegt, von dem auch noch mehrere andere Verbindungen bekannt sind, welche sämmtlich, ungeachtet ihres viel höheren Atomgewichtes, eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Aethyls darbieten.

Die Zusammensetzung des Cetyls entspricht der Formel $C_{32}H_{33}$. Auffallender Weise ist von den sieben Gliedern, welche in der mit dem Methyl beginnenden Reihe der homologen Aetherradicale zwischen dem Capryl und Cetyl liegen: $C_{18}H_{19}$, $C_{20}H_{21}$, $C_{22}H_{23}$, $C_{24}H_{25}$, $C_{26}H_{27}$, $C_{28}H_{29}$, $C_{30}H_{31}$, noch keins, weder für sich, noch in irgend einer Verbindung dargestellt. Ihre Entdeckung lässt sich aber mit grosser Wahrscheinlichkeit als in nicht weiter Ferne liegend voraussagen.

Cetyloxydhydrat.

Syn. Aethal. — Es ist schon im Jahre 1823 von Chevreul entdeckt, der es durch Verseifung des Wallraths erhielt.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})O.HO$. — In der Kopfhöhle des Wallfisches findet sich eine beträchtliche Quantität eines flüssigen Fettes angehäuft, aus dem nach dem Tode des Thieres beim Erkalten ein festes Fett auskrystallisirt, welches unter dem Namen Wallrath in den Handel kommt. Um letzteren von den fremden Beimengungen zu befreien, muss er ausgepresst und mit verdünnter wässeriger Kalilauge erwärmt werden, von welcher er selbst nur wenig angegriffen wird. Die nach dem Erkalten obenauf schwimmende feste Fettschicht wird durch Schmelzen in siedendem Wasser ausgewaschen, darauf erkalten lassen, und schliesslich aus starkem kochenden Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Der Wallrath scheidet sich hierbei in zarten, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche bei 49°C. schmelzen; im geschmolzenen Zustande bildet er eine spröde, talkartig anzufühlende Masse von blättrig krystallinischem Bruche.

Der so gereinigte, von den hartnäckig adhärirenden flüssigen Fetten befreite Wallrath, das Cetin, besteht der Hauptsache nach aus palmitinsaurem Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O . C_{32}H_{31}O_3$, einer zusammengesetzten Aetherart, welche durch Kochen mit Kalilauge, ähnlich wie die analogen Aethyloxydverbindungen, in palmitinsaures Kali und Cetyloxydhydrat zerlegt wird.

Da wässerige Kalilauge den Wallrath unvollständig zersetzt, so bedient man sich dazu besser der alkoholischen Lösung. Nach Heintz werden 10 Thle. gereinigten Wallraths in 30 Thle. heissen Alkohols ein-

getragen, und diese Mischung mit 4½ Thln., zuvor ebenfalls in A
kohol gelösten Kalihydrats längere Zeit gekocht. Die heisse Lösu
welche zuletzt palmitinsaures Kali und Cetyloxydhydrat enthält, w
mit einer hinreichenden Menge Chlorbarium versetzt, um ersteres S
in unlöslichen palmitinsauren Baryt zu verwandeln, und die Flüssigk
sodann noch heiss durch einen Spitzbeutel filtrirt, auf welchem d
grösste Theil des letzteren zurückbleibt, während das Cetyloxydhydrat
alkoholischer Lösung abfliesst. Die auf dem Filter gesammelte Ma
wird noch warm ausgepresst, dann noch zweimal mit Alkohol behand
und jedesmal wieder stark gepresst. Von der ganzen Menge der al
holischen Lösungen, welche immer noch etwas palmitinsauren Ba
enthalten, destillirt man den Alkohol ab und zieht den Rückstand me
fach mit Aether aus, bis dieser nichts mehr davon aufnimmt. Beim A
destilliren des Aethers bleibt dann das rohe Cetyloxydhydrat zurü
welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether rein erh

Das Cetyloxydhydrat ist eine weisse, feste, krystallinische Mas
geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 49° C. und erstarrt beim lan
samen Erkalten in glänzenden Blättern. Es ist im Wasser unlöslich,
Alkohol und Aether leicht löslich, und krystallisirt aus der heiss ges
ten alkoholischen Lösung in kleinen Blättchen. Beim vorsichtigen E
hitzen lässt es sich unverändert überdestilliren und verflüchtigt
selbst beim Kochen mit Wasser in geringer Menge. Entzündet br
es wie Wachs mit stark leuchtender Flamme.

Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet es sich wie die ü
gen Alkohole unter Bildung von Cetyloxydschwefelsäure. — Wasse
freie Phosphorsäure entzieht ihnen beim Erhitzen die Elemente v
2 Atomen Wasser und verwandelt es in Ceten, $C_{32}H_{32}$. — Phosph
superchlorid zerlegt sich damit in Cetylchlorür (s. d.) und Phosph
oxychlorid. — Eben so erhält man Cetyljodür und Cetylbromür, wen
man Phosphor in geschmolzenem Cetyloxydhydrat auflöst, und dann Ja
oder Brom hinzufügt. — Beim Erhitzen mit nicht zu concentrirter Lösu
von Chromsäure erfolgt Oxydation und Bildung von Cetylaldehyd, H
$(C_{30}H_{31})^\frown C_2, O$. — Kalium und Natrium entbinden daraus beim Er
wärmen Wasserstoff und es entsteht Cetyloxyd-Kali (-Natron). — Wass
rige und alkoholische Kalilauge lassen das Cetyloxydhydrat auch bei
Kochen unverändert. Schmilzt man es aber mit Kali-Kalk und erh
das Gemenge auf höchstens 275° C., so verwandelt es sich unter Wasser
stoffentwickelung in palmitinsaures Kali:

$$\underbrace{C_{32}H_{33}O \,.\, HO}_{\text{Cetyloxydhydrat}} + KO.HO = \underbrace{KO \,.\, (C_{30}H_{31})^\frown C_2, O_3}_{\text{palmitinsaures Kali}} + 4H.$$

Heintz hat beobachtet, dass sich hierbei zugleich auch eine kleine
Quantität stearinsaures Kali erzeugt, und vermuthet deshalb, dass das au
obige Weise aus dem Cetin dargestellte Cetyloxydhydrat noch einen an-
deren Alkohol, das Stethal, $C_{34}H_{37}O.HO$, beigemengt enthalte. Der-

selbe fand gleichfalls, dass wenn man die beim Umkrystallisiren des rohen Aethals aus Alkohol gelöst bleibenden, leichter löslichen Portionen, nachdem sie von Alkohol befreit sind, einer ähnlichen Behandlung mit Kali-Kalk unterwirft; dabei noch zwei andere Säuren, nämlich die Myristinsäure, $HO.(C_{26}H_{27})^\frown C_2, O_3$, und Laurostearinsäure, $HO.(C_{22}H_{23})^\frown C_2, O_3$, entstehen, und zieht daraus den nicht ungegründeten Schluss, dass dieselben ihre Entstehung zwei anderen Alkoholen verdanken, nämlich dem Methalyloxydhydrat, $C_{28}H_{29}O.HO$, und dem Lethalyloxydhydrat, $C_{24}H_{25}O.HO$, welche demnach ebenfalls in dem rohen Aethal enthalten sein müssten. Doch ist es ihm eben so wenig gelungen, diese wie das Stethal daraus darzustellen, da ihre Quantität nur gering und die Scheidung zu schwierig ist.

Cetyloxyd.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})O$. — Von Fridau 1852 entdeckt. — Das Cetyloxyd ist eine weisse feste Substanz, welche bei 55° C. schmilzt, bei 52° C. wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, und krystallisirt aus diesen Lösungen in prachtvoll glänzenden weissen Blättchen. Weit über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, erleidet es bei 180° C. eine partielle Zersetzung, indem es sich bräunt, einen fettartigen Geruch annimmt, und eine kleine Menge eines bräunlichen Destillats giebt. Bei ohngefähr 300° C. destillirt es grösstentheils unverändert über. Das Cetyloxyd ist äusserst beständig. Kochende Salpetersäure und Salzsäure lassen es unverändert. Nur von concentrirter Schwefelsäure wird es zerstört.

Seine Darstellung gelingt durch Behandlung von Cetyloxyd-Natron mit Cetyljodür bei 110° C. Es scheidet sich dabei, wenn Cetyljodür in genügender Menge angewandt wird, alles Natron als Jodnatrium aus. Es lässt sich dann von letzterem durch Auflösen in Aether und Auskochen mit Wasser trennen, und durch Umkrystallisiren aus Aether noch von einem in geringer Menge beigemengten schwerlöslichen Zersetzungsproducte befreien.

Das Cetyloxyd-Natron (Aethalnatrium), $NaO.C_{32}H_{33}O$, entsteht, wie schon oben bemerkt, durch Einwirkung von Natrium auf Cetyloxydhydrat bei 110° C., unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. Hat man so lange Natrium eingetragen, als dadurch noch eine Gasentwickelung erfolgt, so erhält man das Cetyloxyd-Natron in Form eines festen, gelblich grauen Körpers, welcher bei 100° C. zu schmelzen beginnt, aber erst bei 110° C. klar geschmolzen ist. Es wird durch kochendes Wasser nicht verändert; Salzsäure scheidet Cetyloxydhydrat daraus ab. — Kalium verhält sich ganz ähnlich gegen Cetyloxydhydrat, wie das Natrium.

Cetyloxydschwefelsäure.

Diese Säure, $HO.SO_3 + C_{32}H_{33}O.SO_3$, ist bis jetzt nicht a· solche, sondern nur in ihrem Kalisalze bekannt. Sie entsteht, wenn ma· Cetyloxydhydrat mit einer äquivalenten Menge gewöhnlicher Schwef· säure im Wasserbade unter öfterem Umrühren erhitzt. Wird das Pr· duct in Alkohol gelöst, und darauf mit einer alkoholischen Lösung v·: Kalihydrat neutralisirt, so scheidet sich schwefelsaures Kali ab, und : der abfiltrirten Flüssigkeit bleibt cetyloxydschwefelsaures Kali nebst u· verändertem Cetyloxydhydrat gelöst. Aus dem diese beiden Verbi· dungen enthaltenden Rückstande, welcher nach dem Verdampfen d·· Alkohols zurückbleibt, zieht Aether das Cetyloxydhydrat aus und hint·· lässt das

cetyloxydschwefelsaure Kali, $KO.SO_3 + C_{32}H_{33}O.SO_3$, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird; es krystallisirt daraus in weissen perlmutterglänzenden Blättchen.

Cetyloxydsulfokohlensäure.

Auch diese Säure ist nur in Verbindung mit Kali bekannt.

Das cetyloxydsulfokohlensaure Kali, $KO.CS_2 + C_{32}H_{33}O.CS_2$ ist von de la Provostaye und Desains auf ähnliche Weise erhalten wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt wird. Man lö· Cetyloxydhydrat bis zur Sättigung in Schwefelkohlenstoff auf und misch· die klare Lösung in einer verschliessbaren Flasche mit fein gepulverte· trocknen Kalihydrat. Es beginnt sogleich eine Reaction und nach ein·· gen Stunden ist das Ganze zu einer aufgequollenen, gelblichen weiche· Masse erstarrt. Man übergiesst dieselbe alsdann mit dem vierfachen V·· lumen absoluten Alkohols und erwärmt damit, jedoch nicht bis zum Sie· den. Aus der sich bildenden Lösung scheidet sich nach und nach in der Wärme ein Wenig einer rothbraunen Flüssigkeit ab; und wenn man al· dann die klare, darüber stehende gelbe Lösung warm abgiesst, so krystal· lisirt daraus beim Erkalten das cetyloxydschwefelsaure Kali aus. Durch Waschen mit kaltem Alkohol von 0,837 specif. Gewicht und Aether und Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem absoluten Alkohol wird e· vollends gereinigt, worauf man es über Schwefelsäure trocknet.

Das Salz stellt im lufttrocknen Zustande ein sehr feines, lockere· weisses, krystallinisches Pulver dar, welches fettig anzufühlen ist und vo· Wasser anfangs nicht benetzt wird. Allmälig aber nimmt es dasselbe auch schon beim Stehen an der Luft, auf, und zersetzt sich damit. E· löst sich in absolutem Alkohol und in Aether nur in der Wärme. — Beim Erhitzen wird es zersetzt unter Entwickelung eines starken Knoblauch· geruchs, wobei gleichzeitig Kohlensulfid und Cetyloxydhydrat frei werden

eine schwarze Masse, die Schwefelkalium, Kali und Cetyloxydhydrat enthält, bleibt zurück.

Beim Uebergiessen mit Salzsäure verwandelt es sich zuerst in eine röthliche, elastische Masse, aus der an der Luft Schwefelkohlenstoff abdunstet; allmälig zerfällt dieselbe ganz in Chlorkalium, Schwefelkohlenstoff und Cetyloxydhydrat. — Jod scheint auf das cetyloxydsulfokohlensaure Kali eine ähnliche Wirkung auszuüben, wie auf das äthersulfokohlensaure Salz (s. S. 219). Wird nämlich jenes Salz mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so verschwindet, nach Desains, die Farbe des letzteren, ohne dass Gasentwickelung erfolgt. Wahrscheinlich entsteht dabei Jodkalium und Cetyldioxysulfocarbonat: $C_{32}H_{33}O \cdot C_2(S_4O)$.

Die alkoholische Lösung von cetyloxydsulfokohlensaurem Kali erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen weissen Niederschlag, der schon nach einigen Stunden anfängt sich zu schwärzen, mit Quecksilberchlorid eine weisse, beim Waschen gelb werdende Fällung, mit salpetersaurem Silberoxyd eine canariengelbe Verbindung, die selbst im Dunkeln rasch braun und hernach schwarz wird.

Eine Lösung von Cetyloxydhydrat in Schwefelkohlenstoff gelöst, giebt, mit wasserfreiem Baryt versetzt, eine gelatinöse Verbindung, cetyloxydsulfokohlensauren Baryt; doch geht die Einwirkung ziemlich langsam von Statten.

Cetylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})Cl$. — Von Dumas und Peligot dargestellt.

Das Cetylchlorür ist ein in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether leicht mischbares Liquidum, leichter als Wasser, welches weder von kochender Kalilauge, noch von wässerigen Säuren verändert wird. Selbst concentrirte Salpetersäure wirkt kaum darauf ein.

Es entsteht, wenn man gleiche Volumtheile Cetyloxydhydrat und Phosphorsuperchlorid in einer Retorte mengt. Es erfolgt dann sogleich starke Erhitzung, in Folge deren die Masse schmilzt und eine reichliche Menge von Salzsäuredämpfen ausgiebt. Beim weiteren Erwärmen destillirt zuerst Phosphoroxychlorid und hernach Cetylchlorür über, als ein ölartiges Liquidum, welches sich durch Behandlung zuerst mit kaltem, zuletzt mit siedendem Wasser vom beigemengten Phosphoroxychlorid, wenngleich nur schwierig, befreien lässt. Da dem Product leicht noch etwas unverändertes Cetyloxydhydrat beigemengt sein kann, so ist es zweckmässig, dasselbe einer zweiten gleichen Behandlung mit Phosphorsuperchlorid zu unterwerfen. Nachdem das Destillat abermals mit Wasser gereinigt ist, wird es über etwas kaustische Kalkerde destillirt, welche das Wasser und die Salzsäure zurückhält.

Cetylbromür.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})Br$. — Es ist ein fester weis-
Körper, der schon bei 15° C. schmilzt, sich leicht in Aether und koche
dem Alkohol, weniger leicht in kaltem löst, in Wasser unlöslich i
und darin untersinkt, sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. vi
mehr sich dabei bräunt und Bromwasserstoffsäure ausgiebt.

Man erhält dasselbe, nach Fridau, wenn man im Wasserbade ge
schmolzenem Cetyloxydhydrat zuerst Phosphor und dann Brom zus
bis Bromdämpfe entweichen und Bromphosphorverbindungen sich a
scheiden. Die Masse wird darauf mit Wasser ausgekocht, wobei
anfangs eine teigartige Consistenz annimmt, und so lange damit au
gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt. Man löst darauf i
kochendem Alkohol, woraus das Cetylbromür sich beim Erkalten re
ausscheidet.

Cetyljodür.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})J$. — Es ist ein weisser fester K
per, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und kochendem Alk
weniger in kaltem, und scheidet sich aus der heiss gesättigten alk
schen Lösung beim Erkalten in verworrenen blätterigen Krystallen a
schmilzt bei 22° C. und erstarrt dann wieder zu einer fettigen kryst
nischen Masse. Es lässt sich eben so wenig wie die Bromverbindu
unverändert destilliren. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit leucht
der Flamme unter Ausgabe von Joddämpfen.

Seine Darstellung ist der der vorigen Verbindung entsprechend
Man trägt in geschmolzenes Cetyloxydhydrat zuerst Phosphor ein, d
sich zum Theil darin auflöst, und dann Jod in kleinen Partien, bis
Flüssigkeit dunkel gefärbt ist und Joddämpfe entweichen. Wenn m
dabei die Temperatur des umgebenden Oelbades zwischen 110° und 12
erhält und öfter umrührt, so geht die völlige Umwandlung des Cetyl
hydrats leicht und schnell von Statten. Währenddem sieht man Jodwa
serstoffsäure und phosphorige Säure entweichen; auch Phosphor-
Joddämpfe, wenn der eine oder andere dieser Körper im Ueberschu
vorhanden ist. Bei dieser Operation ist besonders ein Ueberschuss
Jod, wie auch eine Erhöhung der Temperatur über 160° C. zu vermeiden
Ueberschüssiger Phosphor lässt sich leicht durch vorsichtigen Zusatz
Jod entfernen, nicht so umgekehrt. Die Umwandlung von etwa 3 Unz
Cetyloxydhydrat ist etwa in 2 bis 3 Stunden beendet. Man lässt
die erhaltene Flüssigkeit erkalten, damit die gebildeten Jodphosphorver-
bindungen sich möglichst vollständig abscheiden, erwärmt hernach wied
gelinde bis zum Schmelzpunkt des Cetyljodürs und giesst dasselbe v
jenen sorgfältig ab. Es wird alsdann abwechselnd mit kaltem und war-

em Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt (die Anwenmg von kohlensauren Alkalien ist unstatthaft, da diese das Cetyljodür rsetzen), hernach aus Alkohol umkrystallisirt und die Krystalle, nachm sie mit Wasser und kaltem Alkohol abgewaschen sind, im Wasserde getrocknet.

Beim Erhitzen auf etwa 250° C. erleidet das Cetyljodür eine rasche ersetzung unter reichlicher Abscheidung von Jod und Jodwasserstoffuredämpfen. Mit diesen zugleich geht eine ölartige Flüssigkeit in die 'orlage über, welche, durch Quecksilber vom beigemengten freien Jod efreit, farblos erscheint und einen aromatischen Geruch besitzt. Nach 'ridau besteht dieselbe aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen, vielleicht Ceten, $C_{32}H_{32}$, und Cetylwasserstoff, $(C_{32}H_{33})H$.

Die Oxyde der leicht reducirbaren schweren, besonders der edlen Metalle zerstören das Jodcetyl ebenfalls. Quecksilberoxyd, damit gemischt, bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung. Erwärmt man aber bis nahe auf 200° C., so erfolgt eine Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit. Dichte Dämpfe eines sich ölartig condensirenden Körpers nebst denen von metallischem Quecksilber und Jodquecksilber erfüllen die Vorlage, und aus dem Rückstande lässt sich durch Alkohol oder Aether eine feste krystallisirende Substanz ausziehen, die bei etwa 50° C. schmilzt.

Silberoxyd übt im trocknen Zustande keine merkliche Einwirkung auf Cetyljodür aus. Wenn man aber frisch gefälltes feuchtes Silberoxyd damit erwärmt, so beobachtet man schon unter 100° C. die Bildung von Jodsilber, die rasch und vollständig erfolgt, wenn die Temperatur zwischen 100° und 150° C. erhalten wird. Das Cetyljodür verwandelt sich hierbei geradeauf in Jodsilber und Cetyloxydhydrat, welches letztere sich leicht durch Aether ausziehen lässt: $C_{32}H_{33}J + AgO + HO = C_{32}H_{33}O.HO + AgJ$.

Trocknes Ammoniak verwandelt das Cetyljodür bei 150° C. in Jodammonium und Tricetylamin: $3(C_{32}H_{33}J) + 4H_3N = (C_{32}H_{33})_3N + 3H_4NJ$. — Anilin bewirkt eine ähnliche Umwandlung, wobei Cetylphenylamin und Dicetylphenylamin entstehen. — Ueber das Verhalten des Cetyljodürs gegen Cetyloxyd-Natron s. Cetyloxyd (S. 337).

Cetylsulfuret.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})S$. — Es krystallisirt in leichten silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 57,5° C. und erstarrt bei ohngefähr 54° C. zu einer blätterig strahligen Masse. Es ist in Wasser unlöslich, wenig in kaltem, mehr in heissem Alkohol, in Aether leicht löslich. Seine alkoholische Lösung giebt mit einer gleichen Lösung von essigsaurem Bleioxyd eine weisse Fällung. Heisse Salpetersäure bewirkt nur langsam eine Zersetzung.

Das Cetylsulfuret ist von Fridau durch Behandlung von Cetylchlo-

rür mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium erhalten. Beim Kochen (wozu bei Anwendung von 10 Grm. Cetylchlorür ohngefähr 4 Stunden erforderlich sind) scheidet sich Chlorkalium ab; das Cetylsulfuret, welches die heisse Flüssigkeit als ölige Schicht bedeckt, erstarrt beim Erkalten; dabei scheidet sich zugleich noch mehr davon aus der Lösung in Flocken aus. Man wäscht die fettige Masse mit Wasser ab und schmilzt sie in kochendem Wasser so oft um, bis das geschmolzene Liquidum klar erscheint. Zur weiteren Reinigung lässt man die Substanz aus kochendem, anfangs schwächerem, hernach starkem Alkohol krystallisiren, wäscht die erhaltenen Flocken auf dem Filter mit Alkohol und Aether aus, und wiederholt jene Operation, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert und beim Verbrennen keine Asche zurückbleibt.

Cetylsulfhydrat.

Cetylmercaptan. — Ist ebenfalls von Fridau dargestellt.

Zusammensetzung: $HS . C_{32}H_{33}S$. — Seine Eigenschaften sind denen des Cetylsulfurets sehr ähnlich; auch seine Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben. Doch schmilzt es schon bei 50,5° C. und erstarrt unter 44° C. nicht strahlig, wie jenes, sondern in zarten, von der abkühlenden Gefässwand aufwachsenden Dendriten zu einer verworren krystallinischen Masse. Beim Kochen mit Wasser entwickelt es einen ganz eigenthümlichen, jedoch schwachen Geruch.

Seine Darstellung ist bei Anwendung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat statt des einfach Schwefelkaliums dieselbe, wie die des zuvor beschriebenen Cetylsulfurets. Auch wird es auf dieselbe Weise von dem Chlorkalium gereinigt. Doch hat man es ausserdem noch von dem gleichzeitig in geringer Menge gebildeten einfach Schwefelcetyl zu trennen, was, nach Fridau, leicht und vollständig gelingt, wenn man die heisse alkoholische Lösung des Gemenges mit essigsaurem Bleioxyd und dann mit Wasser versetzt, das Ausgeschiedene mit Wasser auswäscht und hernach mit Aether auszieht. Die Bleiverbindung des Cetylsulfurets bleibt ungelöst zurück, und das Cetylsulfhydrat, welches nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt, braucht dann zur völligen Reinigung nur noch umkrystallisirt zu werden.

Die kalte alkoholische Lösung des Cetylsulfhydrats wird nicht durch Blei-, Platin- und Goldsalze gefällt; salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid (in Alkohol gelöst) erzeugen damit weisse Niederschläge. Quecksilberoxyd übt auch bei höherer Temperatur kaum eine merkliche Einwirkung aus.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die als Cetylsulfhydrat beschriebene Verbindung möglicher Weise auch zweifach Schwefelcetyl oder ein Gemenge beider sein kann. Fridau erhielt wenigstens einen Körper von ganz gleichen Eigenschaften, als er Cetylchlorür mit zweifach Schwefelkalium erhitzte. Auch stimmen die Zahlenresultate der

von jenem Cetylsulfhydrat angestellten Analysen besser mit der Formel $(C_{32}H_{33})S_2$ als mit der des Cetylsulfhydrats überein, obwohl die Differenzen nur gering sind.

Ceryl.

Von diesem Radical, $C_{54}H_{55}$, ist nur der Alkohol, das Ceryloxydhydrat, bekannt; das Oxyd desselben, in Verbindung mit Cerotylsäure, constituirt die unter dem Namen „chinesisches Wachs" in dem Handel vorkommende Wachsart.

Ceryloxydhydrat.

Cerotin. Cerylalkohol. — Von Brodie 1848 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{54}H_{55}O.HO$. — Man gewinnt dasselbe neben cerotylsaurem Kali durch Verseifung des chinesischen Wachses mittelst Kali. Da dieses Wachs durch Kochen mit Kalilauge, selbst von concentrirter, nicht angegriffen wird, so muss man es mit festem Kalihydrat, am besten in einem eisernen Gefässe über gelindem Feuer, zusammenschmelzen. Die Masse löst sich hernach in kochendem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit, welche man zur Abscheidung der Cerotylsäure mit Chlorbarium versetzt. Der Niederschlag, welcher aus cerotylsaurem Baryt, mit Ceryloxydhydrat gemengt, besteht, wird durch Filtration getrennt, dann getrocknet und pulverisirt. Kochender Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt ist, zieht daraus das Ceryloxydhydrat aus. Es ist zweckmässig, die heisse Lösung zuerst durch Leinwand und hernach erst durch Papier zu filtriren. Das Filtrat wird durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand aus absolutem Alkohol und Aether umkrystallisirt.

Man erhält so das Ceryloxydhydrat als eine wachsähnliche, bei 79° C. schmelzende Substanz, die im Wasser unlöslich ist, aber in Alkohol, Aether und Benzol sich leicht löst. Dasselbe lässt sich bei sehr hoher Temperatur nur theilweise unverändert destilliren, zum Theil erleidet es dabei Zersetzung in Wasser und Ceroten: $C_{54}H_{54}$. — Durch Erhitzen mit Kali-Kalk verwandelt es sich unter Wasserstoffentbindung in cerotylsaures Kali:

$$\underbrace{C_{54}H_{55}O.HO}_{\text{Ceryloxydhydrat}} + KO.HO = \underbrace{KO.(C_{52}H_{53})^\frown C_2, O_3}_{\text{cerotylsaures Kali}} + 4H.$$

Wird feinkörniges Ceryloxydhydrat, wie es aus der ätherischen Lösung krystallisirt, trocken mit Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und die Masse zwei bis drei Stunden lang in der Kälte sich überlassen, dann mit Wasser versetzt, filtrirt, und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat anfängt trübe zu werden, so erhält man als Rückstand eine Verbindung von Ceryloxyd mit Schwefelsäure. Um dieselbe zu reinigen

wird sie im Vacuum getrocknet und hernach aus Aether umkrystallisirt.

Dieses schwefelsaure Ceryloxyd, $C_{54}H_{55}O.SO_3 + HO$, ist in Wasser, besonders nach Zusatz von ein wenig Alkohol, löslich, und bleibt nach dem Verdampfen dieser Lösung bei niederer Temperatur als wachsartige Masse zurück.

Trocknes Chlorgas wirkt auf das im Wasserbade geschmolzene Ceryloxydhydrat nur langsam, unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen, ein. Nach mehreren Tagen bildet sich eine durchsichtige, blassgelbe, gummiharzähnliche Substanz, die beim Reiben sehr elektrisch wird. Dieses Product, Chlorcerotal genannt, ist chlorhaltig und scheint ein Substitutionsproduct des dem Cerylalkohol zugehörigen Cerylaldehyds zu sein. Die Resultate der Analyse nähern sich der Formel: $C_{54}(H_{41}Cl_{13})O_2$. Die Einwirkung des Chlors bei dem von Brodie untersuchten Product scheint nicht bis zu Ende gelangt zu sein.

Melyl.

Die Sauerstoffverbindung dieses Radicals, das Melyloxyd, $C_{60}H_{61}O$, findet sich, an Palmitinsäure gebunden, in dem in Alkohol unlöslichen Theile dem gewöhnlichen Bienenwachses, dem sogenannten Myricin, aus dem man durch Behandlung mit Kali neben palmitinsaurem Kali das Melyloxydhydrat erhält. Andere Verbindungen dieses Radicals sind noch nicht bekannt.

Melyloxydhydrat.

Syn. Melissin. — Ist ebenfalls von Brodie entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{60}H_{61}O.HO$. — Wird der Rückstand, welcher hinterbleibt, wenn man Bienenwachs so lange mit Alkohol auskocht, bis das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd keine Fällung mehr erzeugt (von cerotylsaurem Bleioxyd), und welcher dann aus palmitinsaurem Melyloxyd besteht, mit concentrirter, am besten mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so bildet sich palmitinsaures Kali und Melyloxydhydrat. Um beide von einander zu trennen, wird zunächst der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in einer grossen Menge von siedendem Wasser gelöst und dann mit Salzsäure versetzt, welche die Palmitinsäure aus dem Kalisalze ausscheidet. Die geschmolzene Masse, ein Gemenge von Palmitinsäure und Melyloxydhydrat, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann in einer grossen Menge heissen Alkohols gelöst. Beim Erkalten entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher von der die Palmitinsäure enthaltenden Flüssigkeit durch Filtration getrennt und dann noch einmal umkrystallisirt wird. Diese Substanz be-

steht vorzugsweise aus Melyloxydhydrat, doch ist demselben noch eine geringe Menge einer anderen sehr ähnlichen Verbindung beigemengt, welche sich durch blosses wiederholtes Umkrystallisiren sehr schwierig trennen lässt. — Brodie fand, dass dies leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol geschieht, aus dem sich beim Erkalten das Melyloxydhydrat rein absetzt.

Dasselbe besitzt einen seideartigen Glanz, schmilzt bei 85° C. und erstarrt während des Erkaltens krystallinisch. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich zum Theil unverändert, zum Theil verwandelt es sich, unter Ausgabe von Wasser, in einen festen Kohlenwasserstoff: $C_{60}H_{60}$ (?). — Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit in der Kälte, wahrscheinlich zu einer ähnlichen Verbindung, welche das Ceryloxydhydrat damit eingeht. — Mit Kali-Kalk erhitzt, wird es, unter Entwickelung von Wasserstoff, zu Melissylsäure, $HO \cdot (C_{58}H_{59})^\frown C_2, O_3$, oxydirt, die mit dem Kali verbunden bleibt. — Chlorgas wirkt ähnlich darauf ein, wie auf Ceryloxydhydrat, das Product, welches dabei entsteht, ein harzartiger, durchsichtiger Körper, ist Chlormelal genannt. Seine Zusammensetzung entspricht der eines Melylaldehyds, $C_{60}H_{60}O_2$, worin ohngefähr 14 At. Wasserstoff durch eben so viel Chloratome substituirt sind.

Vinyl.

Mit dem Melyl schliesst für jetzt die Reihe der Aetherradicale ab, welche sich als Homologe des Wasserstoffs darstellen. So gewiss sich voraussehen lässt, dass die vielen unbekannten, kohlenstoffärmeren Glieder jener Reihe nebst ihren Verbindungen noch aufgefunden und schliesslich eben so gut gekannt sein werden, als die Aethylverbindungen, mit eben so grosser Wahrscheinlichkeit darf man annehmen, dass das Melyl noch nicht das Endglied dieser langen Reihe ist. Nach den bislang gemachten Erfahrungen darf man der Vermuthung Raum geben, dass den obigen analoge Alkohole existiren, welche vielleicht hundert und mehr Kohlenstoffatome enthalten. Wo die Grenze liegt, über welche hinaus derartige Verbindungen nicht mehr existiren können, und ob es überhaupt eine solche Grenze giebt, lässt sich a priori unmöglich bestimmen.

Mit den bislang betrachteten Aether- und Alkoholradicalen läuft eine andere Reihe von homologen Kohlenwasserstoffen vollkommen parallel, welche sich in ihrer Zusammensetzung dadurch von jenen unterscheiden, dass sie auf dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen 1 At. Wasserstoff weniger enthalten. Drücken wir die Zusammensetzung der ersteren durch die allgemeine Formel $C_nH_{(n+1)}$ aus (worin n immer eine gerade Zahl vorstellt), so wird die der letzteren durch die Formel C_nH_n repräsentirt; sie haben gleiche Atome Kohlenstoff und Wasser-

stoff. — Auch ausserdem stehen beide in sehr naher Beziehung. Wie das ölbildende Gas, das Aethylen, C_4H_4, durch Wasserentziehung aus dem Aethyloxydhydrat erzeugt wird, so entstehen auch auf ganz ähnliche Weise fast alle anderen dem Aethylen homologen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe aus den zugehörigen Alkoholen, so das Propylen, C_6H_6, aus dem Propylalkohol, das Butylen, C_8H_8, aus dem Butyloxydhydrat etc.

Als Prototyp dieser neuen Körperreihe kann man das Aethylen, C_4H_4, oder könnte man das Methylen, C_2H_2, betrachten, wenn letzteres schon bekannt wäre. Ein Blick auf diese Formeln reicht hin, um gleich wahrzunehmen, dass jene Kohlenwasserstoffe dieselbe Zusammensetzung haben, wie diejenigen, welche wir in den Aetherradicalen als homologisirende Elemente, mit je 1 At. Wasserstoff verbunden, hypothetisch annehmen, und man würde gewiss nicht anstehen, sie als identisch damit zu reclamiren, wenn es gelungen wäre, eine von den zahlreichen Verbindungen der Aetherradicale direct daraus zu regeneriren. Aus dem Aethylengas hat bis jetzt weder Aethyl selbst noch eine andere Aethylverbindung hervorgebracht werden können.

Es ist viel wahrscheinlicher, dass das Aethylen und seine Homologe selbst Wasserstoffverbindungen besonderer Radicale sind, und eine ähnliche Constitution haben, wie der Aethylwasserstoff etc.

$$\underbrace{C_4H_4}_{\text{Aethylen}} = (C_4H_3)H$$

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} = (C_6H_5)H$$

$$\underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen}} = (C_8H_7)H$$

$$\underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen}} = (C_{10}H_9)H$$

ff. ff.

Für diese Annahme spricht wenigstens der Umstand, dass in allen jenen Verbindungen je ein Wasserstoffatom leichter als die übrigen sich eliminiren und durch Chlor, Brom, Jod u. a. ersetzen lässt, wenngleich es im Allgemeinen schwierig gelingt, jene Radicale von dem einen Element unverändert auf ein anderes zu übertragen.

Es verdient ausserdem bemerkt zu werden, dass keins dieser Radicale isolirt worden ist. Sie enthalten dieselbe absolute Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, und haben also dieselbe empirische Zusammensetzung, wie die Radicale der sogenannten fetten Säuren, welche ebenfalls aus den zugehörenden Alkoholen, und zwar durch Oxydation entstehen. Gleichwohl sind diese beiden neben einander fortlaufenden Reihen gleich zusammengesetzter Radicale nicht identisch, wie sich schon aus der grossen Verschiedenheit ihrer Verbindungen schliessen lässt. In dem Radical des Aethylens, dem Vinyl, C_4H_3, sind muthmaasslich alle vier

Kohlenstoffatome gleichwerthig, in dem Acetyl, $(C_2H_3)^\frown C_2$, dagegen, dem Radical der Essigsäure, haben 2 At. Kohlenstoff andere Functionen, wie die beiden übrigen; letzteres gehört zu den gepaarten Radicalen.

Wenn wir die Glieder der mit dem Vinyl, C_4H_3, beginnenden Reihe homologer, freilich noch hypothetischer Radicale mit der Zusammensetzung der zuvor beschriebenen Aetherradicale vergleichen, so finden wir, dass erstere bei gleichem Kohlenstoffgehalt immer 2 At. Wasserstoff weniger enthalten als diese. Der Umstand, dass die einen Homologe des Wasserstoffs sind, die anderen aber Homologe von einem Kohlenwasserstoff, C_4H_3, oder vielleicht von C_2H (von welchem letzteren Verbindungen, wie schon bemerkt, noch nicht bekannt sind), erklärt vielleicht, weshalb, bei der scheinbar so ähnlichen Zusammensetzungsweise, der chemische Charakter der Verbindungen beider ziemlich verschieden sich darstellt. Das Vinyl und seine Homologe gehen besonders constante Verbindungen mit Wasserstoff ein, und, was hauptsächlich Beachtung verdient, sie scheinen keine oder nur schwierig Oxydhydrate, d. i. Alkohole, zu liefern.

Was den Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. a. Verbindungen die Alkohole sind, nämlich die Ausgangsglieder für die Darstellung, das sind für die Körpergruppe, welche wir jetzt zu betrachten haben, die Wasserstoffverbindungen. Von den meisten der dem Vinyl homologen Radicale sind sogar bislang nur die Hydrüre bekannt. Es wird daher gerechtfertigt erscheinen, wenn wir diese bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen an die Spitze stellen.

Die Hydrüre zeigen noch insofern ein besonderes, von den Wasserstoffverbindungen der früheren Alkoholradicale abweichendes Verhalten, als Chlor im ersten Stadium der Einwirkung ohne Freiwerden von Chlorwasserstoffsäure sich direct damit verbindet, eine Erscheinung, die Berzelius früher zu der Annahme führte, der Vinylwasserstoff (von ihm Elayl genannt) sei ein wahres organisches Radical. Das Eigenthümliche dieser Zersetzungsweise besteht, wie man später erkannte, darin, dass das Vinylchlorür, $(C_4H_3)Cl$, welches durch den Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor aus dem Vinylwasserstoff entsteht, mit dem andererseits gebildeten Chlorwasserstoff in chemische Verbindung tritt, und damit Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, $(C_4H_3)Cl.HCl$, erzeugt. Ganz in gleicher Weise verhalten sich auch die übrigen Homologe des Vinylwasserstoffs.

Von dem noch hypothetischen Vinylradical, C_4H_3, sind bis jetzt nur die Verbindungen mit Wasserstoff, sowie mit Chlor, Brom und Jod nebst ihren Substitutionsproducten genauer bekannt. Es bieten daher diese Körper noch ein weites und, wie sich voraussetzen lässt, sehr ergiebiges Feld für weitere Untersuchungen, über deren Richtung weiter unten einige Andeutungen Platz finden mögen.

Vinylwasserstoff.

Syn.: ölbildendes Gas; Aethylen; Aethen; Elayl; Acet-wasserstoff; Aetherin; einfach Kohlenwasserstoff; schwe-res Kohlenwasserstoffgas. — Es wurde im Jahre 1795 von v. holländischen Chemikern: Deimann, Trootswyk, Bondt und Lau-werenburgh, zuerst beobachtet, und verdankt den sehr gebräuchlichen Namen „ölbildendes Gas“ der Eigenschaft, sich mit Chlorgas im zer-streuten Lichte zu einem flüssigen, ölartigen Körper (Oel des ölbilden-den Gases) zu vereinigen.

Zusammensetzung: $C_4H_4 = (C_4H_3)H$. — Der Vinylwasser-stoff ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, wenig angenehmem Ge-ruch, im Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich. 8 Vol. Wasser absorbiren davon nur 1 Vol.; Alkohol und Aether nehmen davon unge-fähr das Doppelte ihres Volumens auf, Terpentinöl und Steinöl 2½ V., Olivenöl 1 Vol.; eine gesättigte Kochsalzlösung 10 Vol. Auf Zusatz von Wasser zu der gesättigten Auflösung in Alkohol wird die Hälfte des Gases wieder frei. Unter starkem Druck und gleichzeitiger Abküh-lung bis — 100° C. (durch eine Mischung von Aether und fester Koh-lensäure) lässt es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit condensiren, welche bei — 110° C. noch nicht erstarrt, und bei — 75° C. einen Druck von 4 — 5 Atmosphären, bei 0° C. 42½ Atmosphärendruck er-fordert, um flüssig zu bleiben (Faraday). — Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 0,9784 (Saussure). Dies entspricht einer Conden-sation von 1 Vol. Kohlendampf und 2 Vol. Wasserstoffgas zu 1 Vol. oder der Verbindung von ½ Vol. des hypothetischen Vinyldampfes mit ½ Vol. Wasserstoffgas ohne Condensation zu 1 Vol.

1 Vol. Kohlendampf	0,830
2 Vol. Wasserstoffgas	0,139
1 Vol. Vinylwasserstoffgas	0,969.
½ Vol. Vinylgas	0,934
½ Vol. Wasserstoffgas	0,035
1 Vol. Vinylwasserstoffgas	0,969.

Es ist leicht entzündlich, und verbrennt an der Luft mit stark leuch-tender, russender Flamme. Zu seiner völligen Verbrennung bedarf es das Dreifache seines Volumens an Sauerstoff und erzeugt damit 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf. Die Verbrennung einer solcher Mischung ist von so starker Wärmeentwickelung begleitet, dass meist eine sehr heftige Explosion erfolgt, und die Gefässe, worin sie geschieht, leicht zertrümmert werden. Nähert man der Oeffnung einer gewöhn-lichen Medicinflasche, die mit jener explosiven Mischung gefüllt ist

eine brennende Kerze, so verbrennt dieselbe plötzlich mit starkem Knall und unter vollständiger Zertrümmerung des Gefässes zu feinen Splittern. Hält man dabei die Flasche, sorgfältig und vielfach mit Tüchern umwickelt, in der Hand, so empfindet man durch die Tücher hindurch eine heftige Erschütterung.

Die Darstellung des Vinylwasserstoffs gelingt am leichtesten und schnellsten durch Erhitzen einer Mischung von 3 bis 4 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Alkohol. Um beide Flüssigkeiten zu mischen, giesst man am besten den Alkohol behutsam auf die in einer geräumigen Porzellanschaale befindliche Schwefelsäure, so dass die leichtere Alkoholschicht auf letzterer schwimmt, und rührt alsdann beide mittelst eines Spatels rasch durcheinander. Die hierbei erfolgende Erhitzung ist viel geringer, als wenn man umgekehrt die Schwefelsäure in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren in den Alkohol giesst.

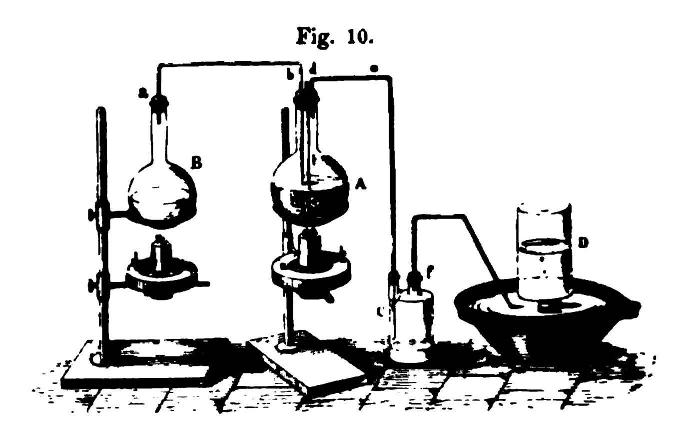
Wird diese Mischung in einem geräumigen Kolben oder einer Retorte durch untergelegte Kohlen erhitzt, so erfolgt bei einer Temperatur von ohngefähr 160° C., indem daraus reichliche kleine Gasbläschen aufsteigen, eine lebhafte Entwickelung von Vinylwasserstoffgas, die indess bald in starkes Aufschäumen der Masse übergeht, selbst wenn man die Temperatur noch so vorsichtig regulirt. Zugleich wird dabei viel schweflige Säure frei. Nach Wöhler lässt sich nicht bloss das Aufblähen völlig vermeiden, sondern erhält man auch eine grössere Ausbeute (von 50 Grm. 80procentigen Alkohols über 22 Litres Gas), wenn man in das kalt gewordene Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure so viel Sand schüttet, dass es damit eine dicke, kaum mehr flüssige Masse bildet, und diese dann erhitzt.

Um das so bereitete Vinylwasserstoffgas von den beigemengten Gasen, Alkohol und Aetherdampf, sowie Kohlensäure und schweflige Säure zu reinigen, lässt man es am besten in ein mit sehr verdünnter Kalkmilch gefülltes Gasometer treten, und in diesem längere Zeit damit in Berührung, während dem die in dem oberen Behälter befindliche Flüssigkeit mit der im unteren Raume vorhandenen communiciren muss, damit nicht in Folge der allmälig fortschreitenden Absorption im unteren Behälter eine luftverdünnte Säure entsteht. Von den Antheilen des Aetherdampfes, welcher von der Kalkmilch nicht zurückgehalten wird, befreit man das Gas unmittelbar vor dem Gebrauch, indem man es durch ein oder mehrere, concentrirte englische Schwefelsäure enthaltende Gefässe hindurchstreichen lässt.

Weit zweckmässiger zur Bereitung des Vinylwasserstoffs, namentlich wenn es sich um Darstellung grösserer Quantitäten handelt, ist das von Mitscherlich angegebene Verfahren, welches auch ein viel weniger verunreinigtes Product liefert. Dasselbe stimmt im Princip mit dem bei der Aetherbereitung im Grossen befolgten Verfahren überein und gründet sich auf die Erfahrung, dass eine bei 165° C. siedende Schwefelsäure den Alkohol geradeauf in ölbildendes Gas und Wasser zerlegt, ohne dabei

selbst eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Dieses Verfahren besteht darin, dass man eine solche Mischung von Schwefelsäure und Wasser, deren Kochpunkt bei 165° C. liegt (10 Thle. englische Schwefelsäure auf 3 Thle. Wasser), in einem zur Hälfte damit gefüllten Kolben (Fig. 10) zum Sieden erhitzt, und in dieselbe alsdann den Dampf von

Fig. 10.



starkem Alkohol, welcher in dem Kolben *B* zum Kochen gebracht wird, durch die bis etwa in die Mitte der Schwefelsäuremischung hinabreichende Gasleitungsröhre *abc* leitet, in dem Maasse, dass sich die Temperatur der letzteren zwischen 160° und 165° C. erhält. Dieselbe wird durch ein bis in die kochende Mischung hinabreichendes, oben in den Kork luftdicht befestigtes Thermometer *t* angezeigt. Um ein gleichmässiges Sieden zu unterhalten, ist es zweckmässig, auf den Boden beider Gefässe *A* und *B* kleine Platinstückchen zu bringen. Durch das zweimal gebogene Rohr *de* wird das entbundene Gas, welchem, ausser Wasserdämpfen, Aether und Alkoholdampf beigemengt ist, in die von aussen gut abzukühlende Woulf'sche Flasche *C* geleitet, worin sich der grösste Theil des letzteren condensirt, und dann über Wasser aufgefangen. Schweflige Säure tritt dabei nicht auf, sobald die Temperatur der Schwefelsäuremischung 165° C. nicht übersteigt. Da letztere hierbei nur eine geringe Veränderung erleidet, so genügt eine verhältnissmässig kleine Quantität, um eine grosse Menge Alkoholdampf in Vinylwasserstoffgas und Wasser zu zerlegen.

Man überzeugt sich leicht, dass obige Bildungsweise des Vinylwasserstoffs grosse Aehnlichkeit mit der S. 104 ff. beschriebenen des Aethers hat. Auch muss man sie auf ähnliche Weise interpretiren. Da, wo die Alkoholdämpfe in die bei 165° C. siedende Schwefelsäure eintreten, verdrängen sie, weil sie im Uebermaass einwirken, theilweise das Wasser der umgebenden Schwefelsäure und erzeugen damit Aethyloxydschwefelsäure, die aber, wenn sie sich in der übrigen heissen Flüssigkeit vertheilt, worin die Schwefelsäure vorwaltet, sogleich wieder in Vinylwasserstoffgas und Wasser zerfällt: $HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 = 2(HO.SO_3)$

+ C_4H_4 (vergl. S. 109). Dass hierbei Vinylwasserstoffgas und nicht Aethyloxyd entsteht, ist offenbar als Folge der stärkeren Verwandtschaft der concentrirteren Schwefelsäure zum Wasser anzusehen.

Auch geschmolzene Borsäure, wenn man 4 Thle. derselben fein gepulvert mit 1 Thl. absolutem Alkohol destillirt, verwandelt sich damit in Borsäurehydrat und Vinylwasserstoffgas, dem aber etwas borsaures Aethyloxyd beigemengt ist.

Neben Aethylwasserstoff bildet sich ferner der Vinylwasserstoff durch Umsetzung der Elemente von 2 At. Aethyl (s. S. 91), im Augenblick, wo dieses aus dem Aethyljodür durchs Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Zink bei 150° C. abgeschieden wird.

Endlich erzeugt sich das Vinylwasserstoffgas meist neben einer Menge anderer Kohlenwasserstoffe, bei der trocknen Destillation vieler kohlenstoffreicher und sauerstoffarmer organischer Körper, in grösster Menge bei der Destillation von Steinkohlen, Holz und Fetten. Es macht den eigentlich leuchtenden Bestandtheil des auf diese Weise gewonnenen Leuchtgases aus, welches indess selten bis zu 20 Procent davon enthält. Da der Vinylwasserstoff in höherer Temperatur selbst weiter in Kohle und Methylwasserstoff zerlegt wird, so sind immer die ersten, bei verhältnissmässig niederer Temperatur entweichenden Antheile jener gasförmigen Destillationsproducte am reichsten an Vinylwasserstoffgas.

Da die Beschreibung der Leuchtgasbereitung und der Bedingungen, welche der Gewinnung eines an Vinylwasserstoff möglichst reichen, also am stärksten leuchtenden Products besonders günstig sind, nicht eigentlich hierher gehört, sondern vielmehr ein Gegenstand der technischen Chemie ist, so beschränke ich mich darauf, hier auf den Artikel Gasbeleuchtung im chemischen Handwörterbuche von Liebig etc., Bd. 3, S. 337 ff., ferner auf eine sehr wichtige Abhandlung von Frankland in den Annalen der Chemie, Bd. 82, S. 1 ff., sowie auch auf den unorganischen Theil dieses Lehrbuchs von Otto, Bd. 1, S. 738 ff., zu verweisen.

Derselbe Process, welcher bei der Leuchtgasbereitung durch Glühen der Materialien in eisernen oder thönernen Cylindern im Grossen vor sich geht, findet in derselben Weise auch im Kleinen während des Brennens von Oel, Talg-, Stearin- und Wachskerzen Statt. Dieses Brennen mit leuchtender Flamme ist in Wirklichkeit nichts Anderes als Folge einer im kleinem Maassstabe bewirkten trocknen Destillation genannter kohlenstoffreichen Materialien. Nähert man nämlich dem Docht einer Stearinkerze einen stark glühenden oder flammenden Körper, so bewirkt dieser zunächst so starke Erhitzung der im Docht befindlichen kleinen Menge fetten Substanz, dass dieselbe eine totale Zerstörung erfährt und sich neben anderen flüchtigen Zersetzungsproducten zum grossen Theil in Vinylwasserstoff verwandelt.

Wenn man den brennenden Körper so lange mit dem Docht in Berührung lässt, dass diese gasförmigen Verbindungen entflammen, so bewirkt die hohe Verbrennungstemperatur derselben, dass die benachbarte

untere Fettlage schmilzt. Die warme geschmolzene Masse steigt dann durch Capillarkraft in dem Docht in dem Maasse auf, als davon im oberen Theil desselben consumirt wird. Das Leuchten der Flamme ist aus dem Verhalten des Vinylwasserstoffs in höherer Temperatur leicht zu erklären. Leitet man nämlich letzteres durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt es bekanntlich in Kohle und Methylwasserstoff. Dieselbe Zersetzung erfolgt durch die Hitze, welche das brennende Gas einer Oel- oder Stearinflamme, da, wo es mit der Luft in Berührung kommt, erzeugt, also in dem äusseren Theile der Flamme. Es ist daher eigentlich der Methylwasserstoff, welcher mit Flamme verbrennt, die darin schwebenden weissglühenden feinen Kohlenstoffpartikelchen machen die Flamme leuchtend.

Dass im inneren kälteren Theile der Flamme, zu welchem der Sauerstoff der Luft keinen Zutritt hat, wirklich Vinylwasserstoff enthalten ist, davon kann man sich durch einen einfachen Versuch leicht überzeugen. Verbindet man nämlich einen gewöhnlichen, mit Wasser gefüllten Aspirator, aus dem das Wasser in dünnem Strahle langsam ausfliesst, andererseits mit einer Röhre, deren vordere feine Spitze bis mitten in die Flamme reicht, so füllt sich der Aspirator allmälig mit einem Gemenge brennbarer Gase, wovon ein grosser Theil aus Vinylwasserstoff besteht.

Verwandlungen des Vinylwasserstoffs. Gewöhnliche Schwefelsäure ist fast ganz ohne chemische Wirkung auf Vinylwasserstoff: sie absorbirt davon etwa nur das gleiche Volumen. Dagegen wird derselbe von wasserfreier oder stark rauchender Nordhäuser Schwefelsäure in grosser Menge und unter Wärmeentbindung aufgenommen. Beide vereinigen sich zu der schon S. 129 unter dem Namen Carbylsulfat beschriebenen krystallinischen Verbindung: $C_4H_4 . 4 SO_3$. Aetherschwefelsäure wird hierbei nicht gebildet, oder nur dann, wenn dem Vinylwasserstoffgas Alkohol- oder Aetherdämpfe beigemengt waren. Jenes Verhalten bietet ein Mittel dar, das Vinylwasserstoffgas von anderen Gasen, namentlich von Methylwasserstoff, mit dem es oft gemengt vorkommt, zu trennen.

Mit einem gleichen Volumen Chlorgas im zerstreuten Tageslichte gemengt, verwandelt es sich ohne Freiwerden von Salzsäure in Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases). Die nämliche Umwandlung bewirken das Chrombioxychlorid (chromsaures Chromsuperchlorid), welches dadurch allmälig in eine dunkelbraune feste Masse übergeht; ferner Antimonsuperchlorid, von dem das Gas unter Wärmeentwickelung und Bräunung reichlich absorbirt wird. Letzteres wird dadurch zu nachher krystallisirendem dreifach Chlorantimon reducirt, mit dem der gebildete Vinylchlorür-Chlorwasserstoff eine chemische Verbindung einzugehen scheint. — Wird das Vinylwasserstoffgas im Dunkeln oder bei schwachem Tageslichte über Wasser mit dem doppelten Volumen Chlor rasch gemischt, und das Gemenge darauf durch einen flammenden Körper entzündet, so verbrennt es mit dunkelrother, stark russender Flamme. Die Producte sind Chorwasserstoffsäure und Kohle, in Gestalt von Russ.

Auch mit Brom und Jod vereinigt sich das Vinylwasserstoffgas direct zu flüssigem Vinylbromür-Bromwasserstoff und festem Vinyljodür-Jodwasserstoff. — Einfach Chlorjod absorbirt es ebenfalls und erzeugt damit eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 0° C. fest wird (vielleicht Vinyljodür-Chlorwasserstoff, $(C_4H_3)J \cdot HCl$). — Schwefelchlorid verwandelt sich damit in eine übelriechende, zähe Flüssigkeit von noch unbekannter Zusammensetzung.

In höherer Temperatur, z. B. wenn man das Vinylwasserstoffgas durch eine rothglühende Porzellanröhre leitet, zerfällt es in Methylwasserstoff und Kohle, $(C_4H_3)H = (C_2H_3)H + 2C$, gewöhnlich unter gleichzeitiger Bildung von etwas brenzlichem Oel und anderen schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Sind dabei Metalle gegenwärtig, geschieht z. B. das Glühen in einer eisernen Röhre, so bilden sich meistens Kohlenmetalle. — Auch durch elektrische Funken, wenn man dieselben in grosser Anzahl durch einen mit Vinylwasserstoff gefüllten Raum hindurchschlagen lässt, wird es unter Verdoppelung seines Volumens allmälig in Wasserstoffgas und Kohle zerlegt.

Vinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Syn.: Oel des ölbildenden Gases; Oel der holländischen Chemiker; holländische Flüssigkeit. — Elaylchlorür (Berzelius); Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Liebig); Chlorätherin (Mitscherlich); Chlorkohlenwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4H_4Cl_2 = (C_4H_3)Cl \cdot HCl$. — Diese von den oben genannten vier holländischen Chemikern entdeckte Verbindung ist ein farbloses, wasserhelles Liquidum von angenehmem, süsslichem, ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, im Wasser unlöslich und darin untersinkend, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es siedet bei 85° C.; sein specif. Gewicht beträgt 1,28; das seines Dampfes ist 3,4434 (Gay-Lussac), einer Condensation von 1 Vol. Vinylchlorür mit 1 Vol. Chlorwasserstoff zu 1 Vol. entsprechend, nämlich:

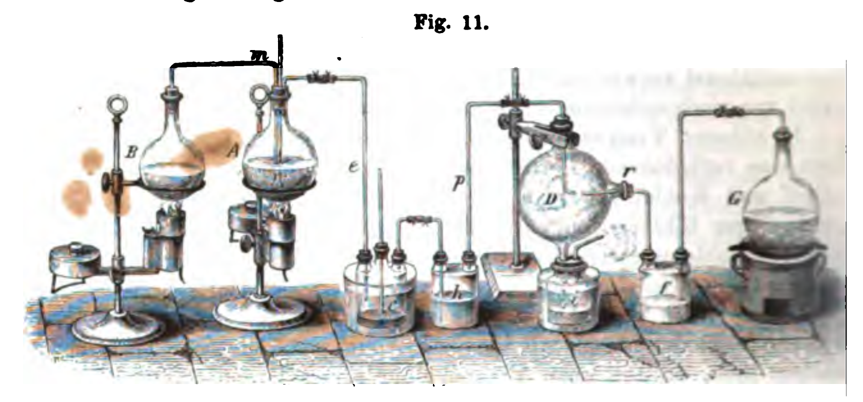
1 Vol. Vinylchlorür	2,163
1 Vol. Chlorwasserstoff	1,261
1 Vol. Vinylchlorür-Chlorwasserstoff .	3,424.

Es brennt mit leuchtender, grün gesäumter Flamme unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen.

Das Vinylchlorür-Chlorwasserstoff entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Vinylwasserstoff, wenn beide, im feuchten Zustande gemengt, dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt werden. Im vollkommen trocknen Zustande wirken sie wenig auf einander ein, und es bedarf in diesem Falle des directen Sonnenlichtes, um den Process einzuleiten, wobei jedoch leicht heftige Explosion und totale Zerstörung erfolgt. Die Darstellung grösserer Mengen desselben geschieht am besten

auf die Weise, dass man Vinylwasserstoffgas und Chlor[illegible] gleichmässigen Strome in einen grossen Glasballon treten lässt, etwa von der Form des Fig. 11 abgebildeten Ballons *D*, welcher zwei durch Körke leicht

Fig. 11.



verschliessbare Oeffnungen hat und unten in eine offene Spitze ausläuft. Diese Spitze mündet durch einen doppelt durchbohrten Kork in ein darunter stehendes Glasgefäss, welches zur Aufnahme des flüssigen Productes bestimmt ist, und zu diesem Zwecke ausserdem noch von aussen durch kaltes Wasser gut abgekühlt wird. Die in dem Korke neben jener luftdicht eingesetzte, rechtwinklig gebogene Glasröhre, welche beliebig verlängert werden kann, und am besten in einen Schornstein oder ins Freie mündet, ist zur Wegführung der nicht condensirten, meist salzsäurehaltigen Gase bestimmt. Zur Entwickelung des Vinylwasserstoffs dient eine ähnliche Vorrichtung, wie sie schon S. 350 beschrieben ist. Dieses Gas, welches durch Einleiten der Alkoholdämpfe aus dem Kolben *B* in die bei 165° C. siedende, im Kolben *A* enthaltene Mischung von Schwefelsäure und Wasser erzeugt und durch die Gasleitungsröhre *e* fortgeführt wird, streicht zuerst durch die nur wenig Wasser enthaltende, von aussen gut abgekühlte Woulff'sche Flasche *c* *), worin sich der grösste Theil der gebildeten Wasserdämpfe nebst Alkoholdämpfen condensirt, von da in eine zweite, halb mit Wasser gefüllte ähnliche Flasche *h*, und geht dann durch die Röhre *p* in den Glasballon *D*. Von der anderen Seite tritt das aus dem Kolben *G* entwickelte, in *f* gewaschene Chlorgas durch den Tubulus *r* in den Ballon ein. Die zur Reinigung des Vinylwasserstoffs und Chlors bestimmten Woulff'schen Flaschen *h* und *f* dienen zugleich dazu, um die Geschwindigkeit, womit die Gase von beiden Seiten

*) Statt der Woulff'schen Flasche, wie sie Fig. 11 abgebildet ist, bedient man sich besser eines grösseren Gefässes, woraus der Boden abgesprengt ist, und welches dann in einen Eimer mit kaltem Wasser so tief eingesenkt wird, dass eben nur die Tubulus desselben daraus hervorragen. Auf diese Weise gelangen die aus dem Kolben *A* entweichenden heissen Dämpfe mit einer möglichst grossen, sich stets erneuernden Menge kalten Wassers in Berührung.

in den Ballon einströmen, zu erkennen, und darnach die Entwickelung derselben zu reguliren. — Man beginnt mit dem Einleiten des Chlors in den Ballon nicht eher, als bis derselbe ganz mit Vinylwasserstoffgas gefüllt ist, und regulirt nachher die Gasströme so, dass letzteres stets im Ueberschuss vorhanden bleibt. Die Vereinigung der beiden Gase erfolgt sogleich, wenn der Ballon dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt ist, und man sieht alsdann die Wände desselben inwendig sich mit feinen, ölartigen Tropfen bekleiden, welche, zu grösseren Tropfen vereinigt, alsbald in das untere Gefäss abfliessen. Da jener Process von Wärmeentwickelung begleitet ist, so erfolgt, namentlich bei raschem Eintreten der Gase, leicht eine Entflammung im Inneren des Ballons unter Ausscheidung von Kohle; und es ist daher nöthig, denselben von Zeit zu Zeit durch nasse Tücher abzukühlen.

Da Vinylwasserstoff und Chlor zu gleichen Volumen sich zu Vinylchlorür-Chlorwasserstoff vereinigen, so sollte eigentlich freie Chlorwasserstoffsäure hierbei nicht entstehen. Gleichwohl ist jener Process in der Regel von einer Salzsäurebildung begleitet. Dieselbe kann verschiedene Ursachen haben, und rührt entweder von einem Gehalt des Vinylwasserstoffs an Aether oder Alkoholdampf her, oder das erzeugte Vinylchlorür-Chlorwasserstoff erleidet durch zufällig im Ueberschuss einwirkendes Chlorgas eine weitere Zersetzung unter Bildung von Salzsäure und chlorreicheren Substitutionsproducten. Endlich scheint auch die Gegenwart von Feuchtigkeit bei der Umwandlung des Vinylwasserstoffs in Vinylchlorür-Chlorwasserstoff eine partielle Zersetzung des letzteren (einen *status nascens*) in Vinyloxyd-Chlorwasserstoff und Salzsäure zu veranlassen.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene ölartige rohe Product enthält, ausser Salzsäure oder etwas Chlor, noch andere chlorhaltige Zersetzungsproducte des den Vinylwasserstoff bei seiner Bereitung so leicht begleitenden Aethyloxyds, ferner das so eben erwähnte Vinyloxyd-Chlorwasserstoff, und endlich meist auch noch weitere Substitutionsproducte des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs selbst beigemengt. Um diese zu trennen, wird jenes zuerst wiederholt mit Wasser und verdünnter wässeriger Kalilauge, darauf mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und aus dem Wasserbade davon abdestillirt, und letzteres so oft wiederholt, als noch die Schwefelsäure davon gefärbt wird. Das Destillat wird hierauf noch einmal mit Wasser geschüttelt, dann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, bis man jene Verbindung von constantem Siedepunkte (85° C.) erhält.

Statt des Chlorgases kann man sich zur Darstellung des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs auch des fünffach Chlorantimons bedienen, welches das Vinylwasserstoffgas in reichlicher Menge absorbirt und dadurch zu dreifach Chlorantimon reducirt wird. Wenn man das Product, wahrscheinlich eine Verbindung von dreifach Chlorantimon mit Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, erhitzt, so destillirt letzteres in die Vorlage über. Man unterbricht die Destillation, sobald sich aus dem Uebergehenden auf Zusatz von Was-

ser kein Oel mehr abscheidet. Das Destillat wird auf dieselbe Weise, wie zuvor angegeben, gereinigt.

Ueber das chemische Verhalten des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs ist Folgendes bekannt. Es absorbirt Chlorgas leicht und in beträchtlicher Menge, wobei verschiedene Substitutionsproducte entstehen, deren Endglied das Kohlensesquichlorid ist:

Vinylchlorür-Chlorwasserstoff	$(C_4H_3)Cl.HCl$
Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff . . .	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl.HCl$
Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff . . .	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)Cl.HCl$
Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff . . .	$(C_4Cl_3)Cl.HCl$
Kohlensesquichlorid	C_4Cl_6 oder C_2Cl_3

Die näheren Angaben über diese Abkömmlinge des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs finden sich weiter unten.

Kalium, in flüssigem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff erwärmt, bläht sich zu einer weissen porösen Masse auf, während Vinylchlorürgas, mit Wasserstoff gemengt, entweicht. — Ammoniakgas, in siedendes Vinylchlorür-Chlorwasserstoff geleitet, verwandelt sich damit in Chlorammonium und ein brennbares Gas von noch unbekannter Natur. Es wäre interessant, zu prüfen, ob hierbei nicht eine neue Ammoniakbase, das Vinylamin: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht.

Wässerige, concentrirte Kalilauge bewirkt selbst bei 100° C. keine Veränderung, ebenso wenig wie concentrirte Schwefelsäure. Weingeistige Kalilauge dagegen zersetzt jene Verbindung schon in der Kälte in Chlorkalium, welches sich abscheidet, und Vinylchlorür, $(C_4H_3)Cl$, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und bei gelindem Erwärmen gasförmig entweicht.

Ueber das Verhalten des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs gegen einfach und mehrfach Schwefelkalium in alkoholischer Lösung sind vor langer Zeit Versuche von Löwig und Weidmann angestellt. Dieselben erhielten auf diesem Wege verschiedene schwefelhaltige Producte, von denen es jedoch noch zweifelhaft ist, in welcher Relation sie zu jenem Körper stehen, und die jedenfalls einer wiederholten genaueren Untersuchung bedürfen. Die Details dieser Versuche finden sich in den Annal. der Physik, Bd. XLVI, S. 84; Bd. XLVII, S. 157 und Bd. XLIX, S. 1[?]

Leitet man den Dampf des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs durch eine glühende Röhre, so scheidet sich darin Kohle ab, während Chlorwasserstoffsäure mit verschiedenen brennbaren Gasen (Methylwasserstoff und Wasserstoff) entweicht.

Unter dem Namen Chloräther al ist von D'Arcet eine bei der Darstellung des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs als Nebenproduct entstehende, bei 180° C. siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung

C_4H_4ClO beschrieben, welche möglicher Weise Vinyloxyd-Chlorwasserstoff, $(C_4H_3)O.HCl$, sein könnte, von der jedoch Regnault angiebt, dass sie von dem den Vinylwasserstoff begleitenden Aetherdampf abstammt. Sie würde dann mit dem sogenannten Halb-Chloräther identisch sein (s. S. 114).

Vinylchlorür.

Syn.: Chloracetyl; Acethylchlorür; Acetylchloridgas; Chloraldehyden; Chloritherid.

Zusammensetzung: $(C_4H_3)Cl$. — Diese in dem Oel des ölbildenden Gases mit Chorwasserstoff verbundene Substanz, welche daraus direct durch einfache Entziehung des letzteren abgeschieden wird, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schwer entzündliches Gas von eigenthümlichem zwiebelartigen Geruch, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol. Bei sehr niederer Temperatur verdichtet es sich zu einem farblosen, schon bei — 17° C. siedenden, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbaren Liquidum. Sein specif. Gewicht in Gasform beträgt 2,166 (Regnault):

½ Vol. Vinylgas	0,934
½ Vol. Chlorgas	1,225
1 Vol. Vinylchlorürgas . .	2,159.

Angezündet brennt es mit trüber, rother, grün gesäumter Flamme; über Quecksilber mit Sauerstoff gemengt, wird es durch den elektrischen Funken entzündet und verwandelt sich mit 2½ Vol. Sauerstoff in 2 Vol. Kohlensäure, 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure und 1 Vol. Wasserdampf. Gewöhnlich wird dabei durch überschüssig vorhandenen Sauerstoff ein Theil der Salzsäure zerlegt und Chlor abgeschieden.

Die Darstellung des Vinylchlorürs gelingt leicht durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff mit concentrirter weingeistiger Kalilauge. Ueberlässt man diese Mischung in einer fest verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln einige Tage sich selbst, so sieht man eine reichliche Menge von Chlorkalium krystallinisch sich absetzen: $(C_4H_3)Cl.HCl + KO = (C_4H_3)Cl + KCl + HO$. Wenn man alsdann die mit einem Gasleitungsrohr versehene Flasche im Wasserbade gelinde erwärmt, so beginnt das in der alkoholischen Lösung aufgelöste Vinylchlorür schon bei 20° bis 25° C. im raschen Strome zu entweichen. Um es von beigemengtem Alkoholdampf und vielleicht von unzersetztem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff zu befreien, leitet man es zuerst durch eine leere, auf — 10° bis — 16° C. abgekühlte U-förmig gebogene Röhre und dann durch einen concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Liebig'schen Kühlapparat. Man fängt es über Quecksilber auf, oder condensirt es in einer bis — 22° C. erkälteten Vorlage.

Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Vinylchlorürgas ein; aber beim gelinden Erwärmen geräth es ins Glühen und scheidet daraus unter Bildung von Chlorkalium Kohle ab. Zugleich bildet sich noch ein wenig eines krystallinischen Sublimats, wahrscheinlich Naphtalin.

Von Antimonsuperchlorid wird es unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge absorbirt und in Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, $\left(C_4\begin{Bmatrix}H_2\\Cl\end{Bmatrix}\right) Cl \cdot HCl$, verwandelt. Eine gleiche, jedoch leicht noch weiter fortschreitende Veränderung bewirkt Chlorgas, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes.

Vinylbromür-Bromwasserstoff.

Syn.: Elaylbromür; Acetylbromür-Bromwasserstoff; Bromätherin, Bromkohlenwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4H_4Br_2 = (C_4H_3)Br \cdot HBr$. — Dieser der correspondirenden Chlorverbindung in seinen Eigenschaften sehr ähnliche Köper ist ein farbloses, flüchtiges Oel von angenehmem ätherischen Geruch und süsslichem, brennendem Geschmack, mit Alkohol und Aether mischbar, im Wasser unlöslich. Sein specif. Gewicht beträgt bei 20,8 C. 2,163. Bei — 13° C. wird es fest und erstarrt zu einer weissen, campherähnlichen Masse. Es siedet bei 132,6° C. (Pierre). Das spec. Gewicht seines Dampfes beträgt, nach Regnault, 6,485:

1 Vol. Vinylbromür	3,707
1 Vol. Chlorwasserstoff	2,807
1 Vol. Vinylbromür-Bromwasserstoff . .	6,514.

Auf Papier gebracht, verursacht es einen bald verschwindenden Fettfleck. Es lässt sich durch einen flammenden Körper entzünden und verbrennt mit stark russender Flamme.

Man erhält diese Verbindung, wenn man in eine mit Vinylwasserstoffgas gefüllte Flasche so lange Brom tropft, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet, oder wenn man Bromdampf und Vinylwasserstoffgas in einen ähnlichen Ballon, wie Fig. 11 S. 354 abgebildet ist, einleitet. Beide verbinden sich dabei zu Vinylbromür-Bromwasserstoff, welcher sich in Oeltropfen absetzt. Dasselbe wird von überschüssigem Brom nicht weiter verändert, enthält aber meist dieselben fremdartigen Beimengungen, wie das rohe Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, von denen es auf gleiche Weise wie jenes (s. S. 355) befreit wird. Fast immer tritt bei jenem Process auch freie Bromwasserstoffsäure auf, deren Entstehung wahrscheinlich ähnliche Ursachen hat, wie die bei der Bildung von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff beobachtete Chlorwasserstoffsäure.

Von Brom wird der Vinylbromür-Bromwasserstoff auch im directen Sonnenlichte nicht weiter verändert. Chlorgas dagegen bewirkt im Sonnenlichte eine langsame Zersetzung, und färbt es unter Entbindung

saurer Dämpfe gelb, ohne jedoch eine krystallinische Substanz (Chlorkohlenstoff) daraus zu erzeugen. — Kalium zerlegt es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Bromkalium und Entbindung eines brennbaren Gases, beim Erhitzen mit Feuererscheinung und Explosion. — Wässerige Kalilauge, wie auch concentrirte Schwefelsäure lassen es unverändert. — Weingeistige Kalilauge zerlegt es mit Leichtigkeit in Vinylbromürgas und Bromkalium. — In Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet, erleidet es unter Abscheidung von Kohle eine totale Zerstörung.

Vinylbromür.

Syn.: Bromacetyl, Acetylbromür, Bromaldehyden, Bromätherid.

Zusammensetzung: (C_4H_3) Br. — Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von zwiebelartigem, jedoch nicht unangenehmem Geruch, unter 0° C. ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von 1,52 specif. Gewicht, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, und auch im Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge löslich. Seine Dampfdichte ist gleich 3,691 gefunden (Regnault):

1/2 Vol. Vinylgas	0,934
1/2 Vol. Bromdampf . . .	2,773
1 Vol. Vinylbromürgas . .	3,707.

Seine Darstellung ist der des Vinylchlorürs durchaus entsprechend. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Vinylbromür-Bromwasserstoff mit weingeistiger Kalilauge erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst und es erfolgt eine reichliche Abscheidung von Bromkalium [(C_4H_3) Br . H Br + K O = C_4H_3 Br + K Br + H O]. Beim gelinden Erhitzen auf höchstens 40° C. im Wasserbade entweicht daraus das aufgelöste Vinylbromür, welches man zur Reinigung durch einen Wasser enthaltenden Waschapparat, dann über Chlorcalcium und zuletzt in ein mit starker Kältemischung umgebenes Gefäss leitet, worin es sich zu einer Flüssigkeit condensirt.

Chlor und Brom werden von dem Vinylbromür aufgenommen, indem wahrscheinlich Chlorvinylbromür-Chlorwasserstoff, $\left(C_4\begin{cases}H_2\\Cl\end{cases}\right)$ Br . HCl, und Bromvinylbromür-Bromwasserstoff, $\left(C_4\begin{cases}H_2\\Br\end{cases}\right)$ Br . H Br, entstehen. — Kalium überzieht sich in dem Vinylbromürgas schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Schicht von Bromkalium; beim Erhitzen erglüht es unter Abscheidung von Kohle.

Vinyljodür-Jodwasserstoff.

Syn.: Acetyljodür-Jodwasserstoff; Elayljodür; Jodätherin, Jodkohlenwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4H_4J_2 = (C_4H_3)J . HJ$. — Das Vinyljodür-Jodwasserstoff ist ein flüchtiger, fester Körper, der aus Alkohol in langen glänzenden, etwas gelblichen Nadeln krystallisirt, welche jedoch nach dem Auspressen an der Luft allmälig farblos werden. Es besitzt einen durchdringenden, ätherartigen, leicht Kopfweh erregenden Geruch und süsslichen Geschmack, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, besonders heissem, sowie in Aether löslich, schmilzt bei 70° C. zu einem gelblichen beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrenden Oel, und lässt sich unter 80° C. unzersetzt sublimiren. Stärker erhitzt, zerfällt es in Jod und Vinylwasserstoff. Die nämliche Zersetzung erleidet es auch ohne Mitwirkung der Wärme, durch das Licht. Es ist schwer entzündlich und brennt in der Alkoholflamme unter Ausgabe von Jod.

Jod und Vinylwasserstoff vereinigen sich, nach **Faraday**, unmittelbar, wenn man eine mit letzterem Gas gefüllte Glasflasche, die Jod enthält, dem directen Sonnenlichte aussetzt. Das Vinyljodür-Jodwasserstoff bildet sich, nach **Regnault**, ebenfalls, auch ohne Mitwirkung des Lichtes, wenn man Jod in einem langhalsigen Kolben auf 50° bis 60° C. erwärmt und dann einen Strom gereinigten Vinylwasserstoffs einleitet. Die Absorption geht rasch von Statten, das Jod schmilzt und verwandelt sich zuletzt in einen gelben, pulverförmigen Körper. Ein Theil desselben sublimirt und setzt sich im Halse des Kolbens in anfangs gelblichen Nadeln ab, die hernach durch Berührung mit überschüssigem Vinylwasserstoff weiss werden. — In beiden Fällen lässt sich das rohe Product durch Schütteln mit kalter, wässeriger Kalilauge vom beigemengten überschüssigen Jod leicht trennen, und die abfiltrirte feste weisse Masse dann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen.

Die schon S. 190 erwähnte Eigenschaft des Aethyljodürs, in höherer Temperatur, namentlich wenn man seinen Dampf durch eine enge, dunkelroth glühende Glasröhre leitet, in Wasserstoff, Vinylwasserstoff und Vinyljodür-Jodwasserstoff zu zerfallen, lässt sich ebenfalls zur Darstellung des letzteren benutzen. Das in der Vorlage sich ansammelnde krystallinische Product wird von noch beigemengtem freien Jod, wie zuvor angegeben, gereinigt.

Chlor und **Brom**, mit trocknem Vinyljodür-Jodwasserstoff in Berührung gebracht, verwandeln es in entsprechende Chlor- und Bromverbindungen unter Bildung von Chlor- und Bromjod. — Concentrirte **Schwefelsäure** zerlegt es beim Erhitzen in Jod und brennbare Gase. — Auch von kochender wässeriger **Kalilauge** wird es partiell in Jod und Vinylwasserstoff verwandelt. Alkoholische Kalilauge bewirkt schon in der Kälte eine Zersetzung in Jodkalium und Vinyljodür, welches letzteres beim Erwärmen, gewöhnlich von etwas Vinylwasserstoff als secundärem Zersetzungsproduct begleitet, überdestillirt.

Das Vinyljodür-Jodwasserstoff geht mit Cyanquecksilber eine feste chemische Verbindung ein von der Zusammensetzung $HgCy + (C_4H_3)J . HJ$, die beim Erkalten der gemischten warmen alkoholischen Lösungen in

weissen Nadeln anschiesst. Sie schmilzt bei 80° C., ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden. Erst beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie in Jodquecksilber, Jodcyan und Vinylwasserstoff.

Vinyljodür.

Syn.: Jodacetyl; Acetyljodür; Jodaldehyden; Jodätherid.

Zusammensetzung: $(C_4H_3)J$. — Erhitzt man die gemischten alkoholischen Lösungen von Vinyljodür-Jodwasserstoff und Aetzkali zum Sieden, so geht unter Abscheidung von Jodkalium das Vinyljodür mit den Alkoholdämpfen über: $(C_4H_3)J.HJ + KO = (C_4H_3)J + KJ + HO$. Ein Theil desselben zerlegt sich bei jener Destillation in Jod und Vinylwasserstoffgas. Auf Zusatz von Wasser zu dem in der gut abgekühlten Vorlage condensirten Destillat fällt Vinyljodür als ein farbloses ölartiges Liquidum nieder. Durch Schütteln mit Wasser und nachherige Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt, zeigt es folgende Eigenschaften. Es besitzt einen zwiebelartigen Geruch, hat ein specif. Gewicht von 1,98, siedet bei 56° C., ist unlöslich im Wasser, mit Alkohol und Aether aber mischbar.

Reine, farblose Salpetersäure, sowie Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung darauf; rauchende Salpetersäure zerlegt es unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen und Freiwerden von Jod.

Abkömmlinge der Vinylverbindungen.

Die Vinylverbindungen unterliegen im Allgemeinen weit weniger den zerstörenden Einflüssen der chemischen Agentien, als die Verbindungen der oben beschriebenen Alkoholradicale. Dies offenbart sich am deutlichsten durch das ganz verschiedene Verhalten beider gegen die Haloide. Dem Angriff des Chlors vermögen von den Verbindungen der Alkoholradicale nur wenige so weit zu widerstehen, dass in dem ein solches Radical constituirenden Atomcomplex die Gruppirung der Atome erhalten bleibt; das Aethyloxydhydrat z. B., das Aethyloxyd, Aethylchlorür u. s. w. werden durch Chlor in Acetylverbindungen verwandelt. Auch die Vinylverbindungen werden vom Chlor leicht angegriffen, in der Weise, dass unter Salzsäurebildung Chlor an die Stelle eines und mehrerer Wasserstoffatome des Vinyls tritt; aber dieses Chlor spielt darin, wie man annehmen darf, dieselbe Rolle wie der substituirte Wasserstoff; die chlorhaltigen Substitutionsproducte enthalten die constituirenden Elemente noch in derselben Weise gruppirt, wie die correspondirenden Verbindungen des primären Vinylradicals.

Denken wir uns auf diese Weise in dem Vinyl die einzelnen Wasserstoffatome der Reihe nach durch Chlor substituirt, so resultiren drei neue secundäre Radicale, nämlich das Chlorvinyl, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, das Dichlorvinyl, $C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ und das Trichlorvinyl, C_4Cl_3. Diese drei

Radicale sind übrigens noch ebenso wenig isolirt, wie das Vinylradi[cal] selbst. — Von dem **Chlorvinyl** sind bis jetzt zwei Verbindungen genauer bekannt, nämlich der Chlorvinylchlorür - Chlorwasserstoff $\left(C_4\begin{cases}H_2\\Cl\end{cases}\right)$ Cl.HCl, und das Chlorvinylchlorür, $\left(C_4\begin{cases}H_2\\Cl\end{cases}\right)$ Cl, welche so- wohl in ihrer Bildungsweise, wie in ihren Eigenschaften eine überraschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Vinylverbindungen zeigen. — Vom **Dichlorvinyl** kennen wir den Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, $\left(C_4\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases}\right)$ Cl . H Cl, und endlich vom **Trichlorvinyl** den Trichlorvinylchlorür - Chlorwasserstoff, (C_4 Cl_3) Cl . H Cl, von dem es jedoch zweifelhaft bleibt, ob die durch jene Formel ausgedrückte rationelle Zusammensetzung die richtige ist.

Möglicher Weise ist auch der aus der letzten Verbindung durch Entziehung des Chlorwasserstoffs so leicht entstehende Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_4$, eine Vinylverbindung, nämlich Trichlorvinylchlorür, ($C_4 Cl_3$) Cl. Mit gleichem Rechte lässt sich derselbe übrigens auch als Trichloracetylchlorür, ($C_2 Cl_3$)⌒C_2 Cl, betrachten, wie wir später bei den Acetylverbindungen sehen werden.

Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Syn.: **Acetylsuperchlorid** (Berzelius).

Zusammensetzung: $C_4 H_3 Cl_3 = \left(C_4\begin{cases}H_2\\Cl\end{cases}\right)$ Cl . HCl. — Diese Substanz zeigt im Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff. Sie ist wie dieses eine ätherartige Flüssigkeit, von dem nämlichen angenehmen Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie hat 1,442 specif. Gewicht bei 17°C., siedet bei 115°C. also bei einer 30°C. höheren Temperatur, als die entsprechende Vinylverbindung. Das specif. Gewicht ihres Gases ist gleich 4,613 gefunden. Wenn man darin eine ähnliche Condensation der constituirenden Bestandtheile annimmt, wie im Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, nämlich 1 Vol. Chlorvinylchlorür mit 1 Vol. Chlorwasserstoff zu 1 Vol. verbunden, so berechnet sich daraus die Dampfdichte zu 4,617, nämlich:

1 Vol. Chlorvinylchlorür	3,356
1 Vol. Chlorwasserstoff	1,261
1 Vol. Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff	4,617.

Die Darstellung jener Verbindung gelingt leicht durch directe Einwirkung von Chlor auf unter einer Wasserschicht befindliches Vinylchlorür-Chlorwasserstoff im zerstreuten Lichte.

Chlorgas wird von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff in reichlicher Menge absorbirt, übt jedoch im Dunkeln keine chemische Einwirkung darauf aus. Bringt man aber die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit ins Tageslicht, so

erfolgt unter Ausgabe einer reichlichen Menge Chlorwasserstoffsäure eine starke Wärmeentwickelung und Entfärbung. Wenn man durch Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (etwa 400 Grm.), welches mit einer Wasserschicht bedeckt ist, im zerstreuten Lichte zwei Tage lang einen Chlorstrom hindurchleitet, darauf das von darüberstehendem Wasser befreite, durch Schütteln mit neuen Portionen Wasser gereinigte und dann über Chlorcalcium getrocknete Oel einer fractionirten Destillation unterwirft, und die Vorlage wechselt, sobald der Siedepunkt von 100° auf 115°C. gestiegen ist, so geht der Rest, mehr als die Hälfte betragend, bei einer 115°C. um wenige Grade übersteigenden Temperatur über. Erst ganz zuletzt steigt das Thermometer auf 122° C. und darüber. Das zuerst Uebergehende ist ein Gemenge von Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff mit unverändertem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff; das zwischen 115° und 117°C. Ueberdestillirte besteht fast ganz aus Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, welches nur noch wenig fremde Beimengungen enthält. Das zuletzt eintretende Steigen des Siedepunktes rührt offenbar von der Gegenwart eines chlorreicheren Substitutionsproductes, wahrscheinlich Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, her. Durch abermalige Rectification jenes mittleren Destillats, wobei man wiederum das zuerst und zuletzt Uebergehende entfernt, erhält man ein reines, constant bei 115° C. siedendes Product. — Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man trocknes Chlorgas und Vinylchlorürgas in einem dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Ballon sich mischen lässt Doch ist es schwer, hierbei die Bildung anderer Substitutionsproducte zu vermeiden, und das Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff rein zu erhalten. Dies gelingt indess vollkommen durch Anwendung von Antimonperchlorid. Vinylchlorürgas, in einen Antimonperchlorid enthaltenden Kugelapparat geleitet, wird davon in reichlicher Menge, anfangs unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, absorbirt, so dass das Gefäss abgekühlt werden muss. Die Flüssigkeit nimmt dabei allmälig eine dunkelbraune Farbe an, verdickt sich, und muss daher, um sie flüssig zu erhalten, zuletzt gelinde erwärmt werden. Sie hat, nachdem sie gesättigt ist, ihr anfängliches Volumen beinahe verdoppelt, und besteht dann aus einem Gemenge oder wahrscheinlich einer Verbindung von Antimonchlorid ($Sb\,Cl_3$) und Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff. Wird sie darauf destillirt, so geht letzteres über, mit Salzsäure und, wenn das angewandte Vinylchlorür noch Dämpfe von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff enthielt, auch noch mit diesem gemengt. Durch Waschen mit Wasser und wiederholte Rectification über gebranntem Kalk wird es leicht rein erhalten. Die letztere Bildungsweise wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{(C_4H_3)\,Cl}_{\text{Vinyl-chlorür}} + Sb\,Cl_5 = \underbrace{C_4\left\{\binom{H_2}{Cl}\right\}Cl\,.\,H\,Cl}_{\text{Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.}} + Sb\,Cl_3$$

Das Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff erfährt durch fortgesetzte

Behandlung mit trocknem Chlorgas im zerstreuten Lichte eine weitere Substitution des Wasserstoffs, und geht zuletzt ganz in Kohlensesquichlorid über. — Alkoholische Kalilauge zerlegt es unter Wärmeentwickelung in Chlorwasserstoffsäure, welche mit dem Kali zusammentritt und Chlorvinylchlorür, $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right) Cl$.

Das Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff ist isomer mit dem Acetylchlorid, welches letztere sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür bildet. Sie sind jedoch, wie wir später sehen werden, nicht identisch. Da jenes früher bekannt war als dieses, und man damals glaubte, jenes sei das Chlorid des Acetylradicals, so findet man dasselbe noch in manchen Lehrbüchern unter dem Namen Acetylchlorid oder Acetylsuperchlorid aufgeführt. Als später das wirkliche Acetylchlorid entdeckt wurde, nannte Berzelius letzteres Paraacetylsuperchlorid.

Nach Regnault's Versuchen über die Einwirkung von Brom oder Chlor auf Vinylbromür scheinen noch zwei andere, dem Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff analog zusammengesetzte Substitutionsproducte des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs zu existiren, nämlich der Bromvinylbromür-Bromwasserstoff, $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right.\right) Br \,.\, HBr$ (?), und Chlorvinylbromür-Chlorwasserstoff, $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right) Br \,.\, HCl$ (?).

Ersteres entsteht, wenn Vinylbromür mit Brom in einer Glasröhre eingeschmolzen und dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird. Es ist (nach dem Waschen mit verdünnter Kalilauge) ein farbloses, schweres, selbst in Schwefelsäure untersinkendes Liquidum, dessen Siedetemperatur 100° C. übersteigt, übrigens dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff sehr ähnlich. — Letzteres ist wahrscheinlich die ätherartige Flüssigkeit, welche sich durch Behandlung des Vinylbromürs mit Chlorgas im Sonnenlichte bildet: $(C_4 H_3) Br + 2 Cl = \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right) Br \,.\, HCl$.

Chlorvinylchlorür.

Zusammensetzung: $C_4 H_2 Cl_2 = \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right) Cl$. — Es ist ein farbloses, ölartiges, in Wasser untersinkendes Liquidum, von knoblauchartigem, dem des Vinylchlorürs ähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, siedet zwischen 35° und 40° C. und hat 1,25 specif. Gewicht bei 15° C. Seine Dampfdichte ist gleich 3,3[illegible] gefunden.

Die Darstellung dieser Verbindung ist der des correspondirenden Vinylchlorürs gleich. Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff wird mit weingeistiger Kalilauge vermischt, worauf sich sogleich unter Wärmeentbindung ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium absetzt. Beim Er-

hitzen im Wasserbade geht dann das gebildete Chlorvinylchlorür mit Alkohol über, welche man in einer gut abgekühlten Vorlage auffängt, und woraus ersteres auf Zusatz von Wasser in Oeltropfen sich abscheidet. Diese werden wiederholt mit Wasser geschüttelt um den beigemengten Alkohol zu entfernen, und dann über Chlorcalcium destillirt.

Das Chlorvinylchlorür ist viel weniger beständig als das Vinylchlorür; es verwandelt sich, selbst in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre, nach einiger Zeit in eine feste, weisse amorphe Substanz von gleicher Zusammensetzung, aber noch unbekannter Natur. Durch Behandlung mit Chlor im zerstreuten Lichte geht es in Kohlensesquichlorid über, nachdem es wahrscheinlich die intermediären Metamorphosen in Dichlorvinyl-Chlorwasserstoff und Trichlorvinyl-Chlorwasserstoff durchlaufen hat. Giesst man Chlorvinylchlorür an einem hellen Orte in eine mit Chlor gefüllte Flasche, so tritt leicht Entzündung ein unter Abscheidung von Kohle.

Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4H_2Cl_4 = \left(C_4\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases}\right) Cl \,.\, HCl$. Es bildet eine farblose, in Wasser untersinkende, schwere Flüssigkeit, von eigenthümlichem, dem des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs ähnlichem, noch mehr aromatischem Geruch, ist wie jenes in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, siedet bei 135° C. Sein specif. Gewicht beträgt 1,576 bei 19° C., das seines Dampfes 5,767 (Regnault; berechnet = 5,808). Es brennt mit grüngesäumter russender Flamme.

Man erhält diese Verbindung durch hinreichend lange fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf Vinylchlorür-Chlorwasserstoff im zerstreuten Lichte, sowie auf gleiche Weise aus dem Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff. Das zur Entfernung der aufgelösten freien Salzsäure und des Chlors mit verdünnter wässeriger Kalilauge, hernach mit reinem Wasser gewaschene und darauf über Chlorcalcium getrocknete Product wird der fractionirten Destillation unterworfen. Was zuerst zwischen 112° und 135° C. übergeht, wird aufs Neue mit Chlor behandelt, dann wieder wie zuvor gereinigt, und mit dem von 135° C. an siedenden Theile der vorigen Destillation vereinigt. Werden hierauf die gemengten Flüssigkeiten abermals mit eingesenktem Thermometer rectificirt, so steigt die Siedetemperatur rasch auf 135° C. und bleibt dann lange constant. Das bei dieser Temperatur Uebergehende wird gesondert aufgefangen, und ist reines Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Mit einem Ueberschuss von Chlor dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, wird dasselbe schnell in Kohlensesquichlorid verwandelt. — Beim Vermischen mit weingeistiger Kalilauge scheidet sich unter Wärmeentwickelung viel Chlorkalium ab, und bei nachherigem Erhitzen erhält man ein weingeistiges Destillat, woraus Wasser einen schweren,

ölartigen Körper niederschlägt, wahrscheinlich Dichlorvinylchlorür $\left(C_4\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases}\right)$ Cl. Letzterer ist jedoch wenig beständig; denn sowohl durch Erhitzen, wie auch schon beim Stehen in einer verschlossenen Flasche wird daraus Salzsäure frei. — Beim Erhitzen des Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoffs mit festem Kalihydrat wird Chlorkalium gebildet und ein eigenthümlich stechend riechendes Oel geht über, welches die Geruchsorgane heftig afficirt. Dasselbe ist, nach Laurent, mit jenem durch alkoholische Kalilauge abgeschiedenen Oel identisch.

Trichlorvinylchlorür-Clorwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4HCl_5 = (C_4Cl_3)Cl \cdot HCl$ (?). — Diese, die Reihe der Substitutionsproducte des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs schliessende Verbindung ist ebenfalls ein in Wasser untersinkendes schweres Oel, von angenehmem, dem des Honigs etwas ähnlichem Geruch und süssem, brennendem Geschmack. Es wird bei 0° noch nicht fest, siedet bei 153,8° C. und hat 1,662 specif. Gewicht. Seine Dampfdichte ist gleich 7,087 gefunden (berechnet = 7,001).

Die Darstellung dieses Körpers ist mit Schwierigkeiten verbunden und gelingt nur, wenn man nicht weniger als 1 Pfund Vinylchlorür-Chlorwasserstoff auf einmal der Einwirkung des Chlors unterwirft. Nach Pierre, dem Entdecker desselben, verfährt man am besten auf folgende Weise: Man leitet in ein Pfund, von einer Wasserschicht bedeckten, Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs 10 bis 12 Stunden lang, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, einen raschen Strom von Chlorgas ein, wobei anfangs das Gefäss gut abgekühlt werden muss, da die Reaction zuerst von einer lebhaften Wärmeentwickelung begleitet ist. Das von darüberstehendem, stark saurem Wasser befreite ölige Product wird hierauf der fractionirten Destillation unterworfen, dann das unterhalb 145° C. zuerst Uebergehende aufs Neue der gleichen Behandlung mit Chlor unterworfen und darauf mit der zweiten Hälfte der ersten Destillation gemeinschaftlich abermals rectificirt. Die nun zwischen 145° und 160° C. übergehende Portion wird für sich aufgefangen, aufs Neue destillirt, indem man wieder die ersten und letzten Destillate entfernt, und dies so oft wiederholt, bis man zuletzt eine Flüssigkeit von ganz constantem Siedepunkt (153,8° C.) erhält. Zur völligen Reinigung wird dieses Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff noch einmal mit Wasser gewaschen und über frisch geschmolzenem Chlorcalcium destillirt.

Wenn das Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff eine gleiche Constitution wie das Vinylchlorür-Chlorwasserstoff hat, so lässt sich erwarten, dass es durch weingeistige Kalilauge eine ähnliche Zersetzung erleide, nämlich dass es in Chlorwasserstoffsäure und Trichlorvinylchlorür, $(C_4Cl_3)Cl$ zerfalle. In der That fällt beim Vermischen jener Verbindung mit alkoholischer Kaliflüssigkeit Chlorkalium unter Wärmeentwickelung nieder.

und bei nachheriger Destillation geht mit den Alkoholdämpfen ein öl-artiger Körper über, der aus dem Destillat durch Wasser vollständig ausgeschieden wird. Letzterer, wiederholt mit Wasser gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium destillirt, besitzt alle Eigenschaften des Einfach-Chlorkohlenstoffs (Kohlenchlorür, CCl oder C_4Cl_4). — Hiernach drängt sich von selbst die Frage auf, ob jener Chlorkohlenstoff als Trichlorvinylchlorür, $C_4Cl_4 = (C_4Cl_3)Cl$, zu betrachten sei. Das chemische Verhalten der Chlorkohlenstoffe überhaupt ist noch zu wenig bekannt, um diese Frage schon jetzt beantworten zu können. Uebrigens gewinnt diese Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit dadurch, dass jenes Trichlorvinylchlorür gegen Chlorgas dem Vinylchlorür und Chlorvinylchlorür sich sehr ähnlich verhält. Wie nämlich die beiden letzteren 2 Atome Chlorgas direct aufnehmen, so vereinigt sich auch jenes, wie man weiss, unmittelbar damit zu Kohlensesquichlorid: $2(C_2Cl_3)$ oder $(C_4Cl_3)Cl + 2Cl = (C_4Cl_3)Cl_2$, und umgekehrt lassen sich dem sogenannten Kohlensesquichlorid durch alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat die beiden Chloratome eben so leicht wieder entziehen, wie vom Vinylchlorür-Chlorwasserstoff die Chlorwasserstoffsäure mittelst alkoholischer Kalilauge getrennt werden kann.

Wenn wir mit Sicherheit die chemische Constitution des Kohlensesquichlorids kennten, so würde man wahrscheinlich auch über die rationelle Zusammensetzung des Kohlenchlorürs eine klarere Vorstellung gewinnen. Man darf sich aber nicht verleiten lassen, die Bildungsweise eines Körpers allein für genügend zu halten, um damit eine Ansicht über seine Constitution zu begründen. Auch im vorliegenden Falle würde man zu sehr verschiedenen Resultaten gelangen. Denn wie schon S. 187 bemerkt, erhält man das Kohlensesquichlorid auch als Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür oder auf das intermediäre Glied, Acetylchlorid, und wir haben daher zwischen drei Ansichten zu wählen. Das Kohlensesquichlorid könnte nämlich sein:

Trichlorvinylchlorid . . . $(C_4Cl_3)Cl_2$,
oder Perchloräthylchlorür . . . $(C_4Cl_5)Cl$,
oder Trichloracetylchlorid . . . $(C_2Cl_3)^\frown C_2,Cl_3$.

Es ist auch möglich, dass keine dieser drei Betrachtungsweisen der Wahrheit gleich kommt.

Das Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff ist isomer mit dem sogenannten vierfach gechlorten Aethylchlorür (s. S. 187), dem Dichloracetylchlorid. Beide stimmen auch in ihren Eigenschaften (specif. Gewicht, Siedetemperatur, Dampfdichte, Verhalten gegen weingeistige Kalilauge) so nahe überein, dass die Vermuthung, sie seien identisch, nicht zu den unwahrscheinlichen gehört. Vielleicht sind beide Trichloracetylchlorür-Chlorwasserstoff, $(C_2Cl_3)^\frown C_2,Cl.HCl$.

Selbstverständlich ist daher auch das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, nämlich die Verbindung, worin aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, identisch mit dem letzten

wasserstofffreien Substitutionsproduct des Aethylchlorürs. In beiden Fällen entsteht das sogenannte Kohlensesquichlorid, C_2Cl_3, dessen empirische Zusammensetzung wahrscheinlich richtiger durch die Formel C_4Cl_6 ausgedrückt wird.

Allyl.

Mit diesem Namen hat Wertheim das in dem ätherischen Senföl mit Rhodan verbundene noch hypothetische Radical von der Zusammensetzung C_6H_5 belegt. Dasselbe ist dem Vinyl homolog und wahrscheinlich identisch mit dem im Propylengas, C_6H_6, angenommenen Radical, welches letztere dann Allylwasserstoff, $(C_6H_5)H$, sein würde. Die Identität beider wäre erwiesen, wenn es gelänge, aus dem Propylen oder seinen Derivaten das Allylrhodanür direct zu erhalten, worüber bis jetzt entscheidende Versuche noch nicht vorliegen. Ich werde nichtsdestoweniger schon jetzt jene Annahme der nachfolgenden Betrachtung zu Grunde legen, und das Propylen nebst seinen Abkömmlingen als Allylverbindungen beschreiben.

Allylwasserstoff.

Syn.: Propylen, Metaceten. Wurde 1850 von Reynolds entdeckt.

Zusammensetzung: $C_6H_6 = (C_6H_5)H$. — Der Allylwasserstoff ist ein dem Vinylwasserstoff in seinen Eigenschaften sehr ähnlicher gasförmiger Körper; derselbe ist jedoch bis jetzt in reinem Zustande noch nicht dargestellt, sondern stets mit anderen Gasen, namentlich Methylwasserstoff, gemengt erhalten.

Reynolds fand, dass wenn man die Dämpfe von Amyloxydhydrat durch eine rothglühende Glasröhre leitet, ein Gasgemenge entsteht, worin sich auffallender Weise nicht, wie man erwarten sollte, die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ und C_8H_{10} befinden, sondern dass dieselben ausser anderen Gemengtheilen als constante Producte Allylwasserstoff und Methylwasserstoff enthalten. Wenn man annehmen darf, dass hierbei der ganze Sauerstoffgehalt des Amyloxydhydrats in Form von Kohlensäure austritt, so kann jene Zersetzung etwa durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\underbrace{(C_{10}H_{12}O_2)}_{\text{Amyloxydhydrat}} = 2\underbrace{(C_6H_6)}_{\text{Allylwasserstoff}} + 3\underbrace{(C_2H_4)}_{\text{Methylwasserstoff}} + 2\,CO_2.$$

Man wendet zur Darstellung dieses Gasgemenges eine lange, im gewöhnlichen Verbrennungsofen zum Rothglühen erhitzte Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase an, welche auf der einen Seite mit einem Amyloxyd-

hydrat enthaltenden Gefäss in Verbindung steht, andererseits mit einem Liebig'schen Kühlapparat communicirt. Letzterer mündet in eine halb mit Wasser gefüllte, zweifach tubulirte Woulff'sche Flasche, worin sich das unzersetzt übergehende, und im Kühlrohr condensirte Amyloxydhydrat ansammelt, während die gasförmigen Producte durch eine auf den anderen Tubulus aufgesetzte Glasröhre in ein Gasometer geleitet werden. Sobald das Glasrohr durch umgelegte Kohlen zum Rothglühen gebracht ist, bringt man das Amyloxydhydrat zum schwachen Sieden, so dass die Dämpfe in langsamem Strome die glühende Röhre durchstreichen. Das Gelingen der Operation hängt vorzugsweise von der richtigen Regulirung der Temperatur ab. Ist dieselbe zu hoch, so erhält man fast nur Methylwasserstoff; bei zu geringer Hitze geht der grösste Theil des Amyloxydhydrats unzersetzt über. Im günstigsten Falle besteht das erzeugte, mit leuchtender Flamme brennende Gasgemenge zur Hälfte aus Allylwasserstoff; die andere Hälfte ist hauptsächlich Methylwasserstoff. — Der Allylwasserstoff findet sich auch unter den gasförmigen Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen, von Oel, Harz etc. Nach Cahours bildet er sich ebenfalls neben Vinylwasserstoff und Butylen, C_8H_8, wenn man Valeriansäure und die übrigen kohlenstoffreicheren Glieder der Reihe der fetten Säuren in Dampfform über erhitztem Kali-Kalk leitet. — Endlich scheint sich dasselbe auch bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von buttersaurem Kali am Sauerstoffpol neben Kohlensäure und Butylwasserstoff zu erzeugen.

Das chemische Verhalten des Allylwasserstoffs gegen Chlor und Brom ist dem des Vinylwasserstoffs vollkommen analog. Er verbindet sich damit direct, ohne Ausgabe von Chlorwasserstoff, zunächst zu Allylchlorür-Chlorwasserstoff und Allylbromür-Bromwasserstoff, welche durch weitere Einwirkung jener Körper chlor- und bromhaltige Substitutionsproducte geben.

Allylchlorür-Chlorwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_6H_6Cl_7 = (C_6H_5)\,Cl\,.\,HCl$. — Es ist eine dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff sehr ähnliche, schwere, ölartige Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und 1,151 specif. Gewicht; siedet bei ungefähr 104° C. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erleidet es dieselbe Veränderung wie die entsprechende Vinylverbindung, nämlich in Allylchlorür, $(C_5H_5)\,Cl$, und Chlorwasserstoffsäure, die von dem Kali gebunden wird.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt leicht auf dieselbe Weise, wie oben beim Vinylchlorür - Chlorwasserstoff beschrieben ist. Man lässt das rohe Allylwasserstoffgas, wie es durch Zersetzung der Dämpfe von Fuselöl gewonnen wird, und Chlorgas bei zerstreutem Tageslichte in einen grossen Ballon (vergl. Fig. 11 Seite 354) zusammen eintreten, und zwar so, dass ersteres immer im Ueberschuss vorhanden bleibt. Beide vereinigen sich dann unmittelbar zu Allylchlorür - Chlorwasserstoff, welches

in Oeltropfen in das unterstehende Gefäss herabfliesst. Es wird durch Schütteln zuerst mit verdünnter kohlensaurer Natronlösung, dann mit reinem Wasser gereinigt, und nachdem es über Chlorcalcium getrocknet ist, durch fractionirte Destillation von den etwa beigemengten chlorreicheren Substitutionsproducten getrennt.

Cahours giebt an, durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf das Allylchlorür-Chlorwasserstoff eine Reihe von Substitutionsproducten erhalten zu haben, welche hier in übersichtlicher Zusammenstellung folgen:

$C_6H_6Cl_2 = (C_6H_5)\,Cl.HCl$ — Allylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,151 — Siedetemperatur 104° C.

$C_6H_5Cl_3 = (C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl).HCl$ — Chlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,347 — Siedetemperatur 170° C.

$C_6H_4Cl_4 = (C_6 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} Cl).HCl$ — Dichlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,548 — Siedetemperatur 195° — 200° C.

$C_6H_3Cl_5 = (C_6 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} Cl).HCl$ — Trichlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht ? — Siedetemperatur 220° — 225° C.

$C_6H_2Cl_6 = (C_6 \left\{\begin{matrix} H \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} Cl).HCl$ — Tetrachlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,626 — Siedetemperatur 240° — 245° C.

$C_6HCl_7 = (C_6Cl_5)\,Cl.HCl$ — Pentachlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, specif. Gewicht 1,731 — Siedetemperatur 260° C.

$C_6Cl_8 = (C_6Cl_5)\,Cl_2$ — Pentachlorallylchlorid, specif. Gewicht 1,860 — Siedetemperatur 280° C.

Weitere Angaben über die Eigenschaften obiger Verbindungen fehlen. Es ist bemerkenswerth, dass, während die Differenz der Siedetemperaturen bei den meisten jener Substitutionsproducte gegen 20° C. beträgt, die Siedetemperatur des zweiten Gliedes, des Chlorallylchlorür-Chlorwasserstoffs, um 66° C. höher ist, als die des vorhergehenden Allylchlorür-Chlorwasserstoffs. — Ausserdem begegnen wir hier einem neuen Chlorkohlenstoff, C_6Cl_8, dessen Eigenschaften genauer studirt zu werden verdienten, um festzustellen, in welcher Beziehung er zu dem sogenannten Kohlensesquichlorid, C_4Cl_6, dem er homolog ist, steht.

Durch Destillation obiger Chlorverbindungen mit alkoholischer Kalilauge hat Cahours ferner folgende Reihe der Allylchlorüre erhalten: Allylchlorür: $(C_6H_5)\,Cl$; Chlorallylchlorür: $C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$; Dichlorallylchlorür: $\left(C_6 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.\right) Cl$; Trichlorallylchlorür: $\left(C_6 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right.\right) Cl$; Tetrachlorallylchlorür: $\left(C_6 \left\{\begin{matrix} H \\ Cl_4 \end{matrix}\right.\right) Cl$; und Pentachlorallylchlorür: $(C_6Cl_5)\,Cl$, von wel-

chem letzteren Chlorkohlenstoff noch zu ermitteln bleibt, ob er mit dem sogenannten Kohlenchlorür, C_4Cl_4, identisch oder eine homologe Verbindung ist.

Allylbromür-Bromwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_6H_6Br = (C_6H_5)Br.HBr$. — Diese ebenfalls von Reynolds zuerst dargestellte Verbindung scheidet sich in schweren ölartigen Tropfen ab, wenn man Brom nach und nach in kleinen Portionen in einen, mit obigem rohen Allylwasserstoffgas gefüllten Ballon tröpfelt, bis das Brom aufhört, entfärbt zu werden. — Umgekehrt, das Gas in Brom zu leiten, ist unzweckmässig, weil sich dann zugleich Substitutionsproducte erzeugen. Die ölartige Verbindung wird mit Wasser gewaschen und durch wiederholte Rectificationen über Aetzkalk gereinigt. Was bei 143° C. übergeht, wird als reines Allylbromür-Bromwasserstoff gesondert aufgefangen.

Dasselbe ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes, darin unlösliches Oel von ätherartigem, dem des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs ähnlichem Geruch, mit Alkohol und Aether leicht mischbar. Es hat 1,97 specif. Gewicht, siedet bei 143° C., wird bei — 20° C. noch nicht fest. Seine Dampfdichte ist gleich 7,3 gefunden (berechnet = 7,0). — Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt. — Eine alkoholische Kalilösung entzieht demselben Bromwasserstoff unter Abscheidung von Bromkalium, und Allylbromür: $(C_6H_5)Br$ bleibt gelöst.

Durch weitere Einwirkung von Brom auf das Allylbromür-Bromwasserstoff hat Cahours eine Reihe von Substitutionsproducten erhalten, von denen er ausser Zusammensetzung nur die specifischen Gewichte und Siedetemperaturen angiebt.

$C_6H_6Br_2 = (C_6H_5)Br.HBr$ — Allylbromür-Bromwasserstoff,
specif. Gewicht 1,97 — Siedetemperatur 143° C.

$C_6H_5Br_3 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Br\end{Bmatrix}\right)Br.HBr$ — Bromallylbromür-Bromwasserstoff,
specif. Gewicht 2,336 — Siedetemperatur 192° C.

$C_6H_4Br_4 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_3\\Br_2\end{Bmatrix}\right)Br.HBr$ — Dibromallylbromür-Bromwasserstoff,
specif. Gewicht 2,469 — Siedetemperatur 226° C.

$C_6H_3Br_5 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_2\\Br_3\end{Bmatrix}\right)Br.HBr$ — Tribromallylbromür-Bromwasserstoff,
specif. Gewicht 2,601 — Siedetemperatur 255° C.

Allylbromür.

Zusammensetzung: $(C_6H_5)Br$. — Diese Verbindung entsteht, wie zuvor bemerkt, durch Behandlung von Allylbromür-Bromwasserstoff mit einer alkoholischen Kalilösung; sie geht, nachdem sich Bromkalium abgesetzt hat, beim Erwärmen mit dem Alkohol über, und scheidet sich

aus dem Destillat auf Zusatz von Wasser als ein farbloses, schweres, leicht bewegliches, sehr flüchtiges Liquidum ab, welches eigenth... wie ranzige Fische riecht. Es kann über Chlorcalcium getrocknet durch Destillation über Aetzkalk gereinigt werden. Das Destillat ha... indess, nach Reynolds, keinen constanten Siedepunkt, indem ders... von 45° C. langsam auf 70° C. steigt. Er scheint sogar desto unbe... diger zu sein, je länger und öfter man die Verbindung mit der a... holischen Kalilösung digerirt. Das bei circa 45° C. übergehende Pr... hat, nach Reynolds, die Zusammensetzung des Allylbromürs. Was... höherer Temperatur überdestillirt, ist kohlenstoff- und wasserstoffrei... Reynolds vermuthet, dass längere Einwirkung des Kalis eine parti... Zersetzung des Allylbromürs in Allyloxyd, C_6H_5O, oder die B... eines basischen Allylbromürs, $C_6H_5O \cdot C_6H_5Br$, bewirke. Nach Cahou... siedet das Allylbromür bei 62° C. und hat 1,472 specif. Gewicht.

Bromallylbromür, $C_6H_4Br_2 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Br\end{Bmatrix}\right)Br$, entsteht, nach C... hours, auf ganz ähnliche Weise wie das Allylbromür, nämlich ... Digeriren des Bromallylbromür-Bromwasserstoffs mit alkoholischer Ka... lauge. Dasselbe hat 1,95 specif. Gewicht und siedet bei 120° C.

Allyloxyd.

Zusammensetzung: $(C_6H_5)O$. — Es ist ein farbloses, wa... helles Oel von eigenthümlichem widerlichen Geruche, und ausgezei... durch seine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, an welcher die ... herigen Versuche, es in chemisch reinem Zustande darzustellen, gesch... tert sind. Es ist ferner durch die Eigenschaft charakterisirt, sich ... einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer fest... leicht krystallisirenden Verbindung zu vereinigen (s. unten), welche die Gegenwart desselben leicht erkennen und sich auch zur Darstellung der... selben benutzen lässt. Es gelingt nämlich leicht, das Allyloxyd aus der krystallisirten salpetersauren Silberoxyd-Allyloxyd durch Uebergiessen mit Ammoniak abzuscheiden, wobei es sich in ölartigen Tropfen auf der Oberfläche ansammelt.

Das Allyloxyd findet sich in der Natur fertig gebildet, und zwar als Gemengtheil des durch Destillation der Knoblauchzwiebeln erhaltenen sogenannten Knoblauchöls, welches der Hauptsache nach aus Allyls... furet besteht. Seine Gegenwart in diesem Oele ist dadurch erkannt, dass dasselbe beim Vermischen mit einer concentrirten alkoholischen L... von salpetersaurem Silberoxyd sogleich Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd erzeugt, noch ehe Bildung von Schwefelsilber (veranlasst durch Zersetzung des Allylsulfurets) erfolgt.

Wertheim, dem wir die Kenntniss des Allyloxyds und seiner Beziehungen zum Knoblauchöl wie zum Senföl verdanken, hat gezeigt, ... sich jenes auch unmittelbar aus dem Allylsulfocyanür (dem Hauptbestandtheil des ätherischen Senföls) darstellen lässt, dadurch nämlich, dass ...

dasselbe in einer knieförmig gebogenen, hermetisch verschlossenen Glasröhre mit Natronkalk längere Zeit einer Temperatur von 120° C. aussetzt, wobei man der Röhre eine solche Stellung giebt, dass die sich condensirenden Dämpfe immer wieder auf den Natronkalk zurückfliessen. Zuletzt wird der leere Schenkel abwärts gekehrt und abgekühlt, um das überdestillirende Oel darin zu sammeln. Dasselbe besteht zum grössten Theile aus Allyloxyd. Im Rückstande findet sich Natriumrhodanür: $(C_6H_5).CyS_2 + NaO = (C_6H_5)O + Na.CyS_2$.

Von den chemischen Verbindungen des Allyloxyds ist nur eine bekannt, nämlich das schon erwähnte

salpetersaure Silberoxyd-Allyloxyd, $AgO.NO_5 + C_6H_5O$, welches durch unmittelbare Vereinigung der beiden näheren Bestandtheile entsteht, von der jedoch zu ermitteln ist, welche Rolle darin das Allyloxyd spielt. Jenes Salz scheidet sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in flachen, stark glänzenden, farblosen Prismen mit fächerartiger Gruppirung ab, und bildet nach dem Ausgiessen und Trocknen zwischen Fliesspapier ein weisses glänzendes Pulver, welches sowohl am Lichte, wie auch beim Erhitzen auf 100° C. sich schwärzt, ohne jedoch sich merklich zu zersetzen. Es ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich.

Man erhält es leicht aus dem reinen Schwefelallyl oder dem rectificirten Knoblauchöl, indem man es mit einer concentrirten alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann schwarzes Schwefelsilber aus; und in dem Maasse, als die Menge desselben zunimmt, sieht man auch das salpetersaure Silberoxyd-Allyloxyd in weissen Krystallen sich bilden. Die darüber stehende Mutterlauge reagirt stark sauer: $(C_6H_5)S + 2(AgO.NO_5) = (AgO.NO_5 + C_6H_5O) + AgS + NO_5$. Nach 24stündiger Einwirkung wird das Gemisch aufgekocht und siedend heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung aus und wird durch Waschen mit Alkohol und darauf mit ein wenig Wasser gereinigt.

Das salpetersaure Silberoxyd-Allyloxyd wird durch Salzsäure unter Ausscheidung von Chlorsilber zerlegt, während die darüber stehende Flüssigkeit einen eigenthümlichen Geruch annimmt. — Schwefelwasserstoff schlägt aus der wässerigen Lösung desselben Schwefelsilber nieder. — Von Ammoniak wird das Salz sehr leicht gelöst und in salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak und Allyloxyd verwandelt, welches letztere sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt.

Allylrhodanür.

Syn.: Aetherisches Senföl. — Dieses interessante schwefelhaltige ätherische Oel hat schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt, und ist der Gegenstand vielfältiger Untersuchungen geworden.

Am sorgfältigsten und gründlichsten ist dasselbe von Wertheim und von Will untersucht.

Zusammensetzung: $C_8H_5NS_2 = (C_6H_5).CyS_2$. — Das Allylrhodanür ist ein farbloses, wasserhelles, das Licht stark brechendes Liquidum, welches den scharfen, durchdringenden Geruch des schwarzen Senfs im höchsten Grade besitzt. Die geringste Menge davon, in einem geschlossenen Raume verdunstet, reizt die Augen heftig zu Thränen. Es besitzt den brennenden Geschmack und die blasenziehende Eigenschaft des Senfs in noch viel höherem Maasse als dieser. Es ist im Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar, und wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser wieder ausgeschieden. Sein specif. Gewicht beträgt 1,010 bei 15°C. (Will), sein Lichtbrechungsvermögen 1,516; es siedet constant bei 148°C. Seine Dampfdichte ist von W. gleich 3,54 gefunden, was mit dem berechneten specif. Gewichte 3,4. nahe übereinstimmt. Schwefel und Phosphor werden davon in der Wärme gelöst, scheiden sich aber beim Erkalten wieder ab.

Zur Darstellung des rohen ätherischen Senföls, wie dasselbe in den Handel vorkommt, rührt man den gestossenen Samen des schwarzen Senfs, nachdem er durch Auspressen von fettem Oel möglichst befreit ist, mit drei bis sechs Theilen kalten Wassers an, lässt die Mischung etwa einen Tag lang in einem verschlossenen Gefässe stehen, und destillirt dann so lange, als mit dem Wasser noch Oel übergeht. Um letzteres gleich von vornherein vom Wasser getrennt aufzusammeln, lässt man, nach Wittstock, das Destillat aus dem Kühlrohre in ein feuchtes, mit einer Glasplatte bedecktes Papierfilter laufen. Dasselbe lässt das Wasser hindurch, hält dagegen alles Oel zurück, welches man dann nach beendeter Destillation durch eine in die Spitze des Filters gemachte Oeffnung ablaufen lässt. — Die Ausbeute beträgt selten über $^1/_2$ Procent vom Gewichte des Senfsamens.

Das so gewonnene rohe Oel ist stets mehr oder weniger gelb gefärbt. Durch Rectification für sich oder mit dem gleichen Volumen Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und nochmalige Destillation, wobei ein wenig schwarzbraunes Harz zurückbleibt, wird es farblos und rein erhalten.

Das aus dem Meerrettig und dem Löffelkraut gewonnene ätherische Oel, ferner dasjenige, welches, nach Wertheim, durch Destillation der frischen Wurzel von *Allaria officinalis* erhalten wird, bestehen im Wesentlichen aus Allylrhodanür. Ueberhaupt scheint dasselbe in den flüchtigen Oelen vieler anderer Cruciferen häufig mit Schwefelallyl gemengt enthalten zu sein.

Das Allylrhodanür kommt nicht, wie man früher annahm, fertig gebildet in dem schwarzen Senfsamen vor. Denn wäre dies der Fall, so müsste man dasselbe aus dem trocknen Senfpulver durch Behandlung mit Alkohol extrahiren können. Ebenso wenig, als dies gelingt, erhält man Senföl durch Eintragen des zerkleinerten Samens in siedendes Wasser

und nachherige Destillation. Die Erfahrung hat gelehrt, dass längere Berührung des Senfpulvers mit kaltem oder lauwarmem Wasser eine nothwendige Bedingung zur Erzeugung des Senföls ist, und es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass die Senfölbildung, wie die der Blausäure aus Amygdalin durch einen eigenthümlichen, ziemlich rasch sich beendigenden Gährungsprocess erfolgt. Beide Substanzen, sowohl diejenige, woraus sich das Senföl erzeugt, als auch das Ferment, befinden sich neben einander in dem Senf, ohne jedoch auf einander einzuwirken, da hierzu die Gegenwart von Wasser nothwendig ist. Man hat die erstere als eine Säure erkannt, welche darin mit Kali verbunden sein soll und von **Bussy** den Namen **Myronsäure** erhalten hat. Das Ferment ist **Myrosin** genannt. Es ist jedoch noch nicht gelungen, dieselben rein darzustellen. Letzteres findet sich in dem Samen sowohl des schwarzen wie des weissen Senfs, die Myronsäure dagegen nur in dem schwarzen Senf. Deshalb liefert der Samen des weissen Senfs beim Zerreiben mit Wasser und wässeriger Destillation kein Senföl, aber einen anderen Körper, das Sinapin, dem es seine Schärfe verdankt.

Die **Myronsäure** gewinnt man, nach **Bussy**, auf folgende Weise. Das bei 100° C. getrocknete und zur Entfernung des fetten Oels stark gepresste Mehl des schwarzen Senfs wird mit Alkohol von 85° C. zuerst kalt, dann bei 50°—60° C. extrahirt, ausgepresst und darauf mit Wasser ausgezogen. Den zur Syrupconsistenz verdampften wässerigen Auszug vermischt man zur Abscheidung schleimiger Materien mit schwachem Alkohol, filtrirt und dampft das Filtrat ab. Beim Erkalten krystallisirt dann myronsaures Kali aus, welches durch Abwaschen mit schwachem Alkohol gereinigt wird. Dieses Salz bildet grosse, durchsichtige, an der Luft unveränderliche Krystalle von kühlend bitterem Geschmack. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verliert bei 100° C. kein Wasser, zerlegt sich aber in höherer Temperatur unter Aufblähen und mit Hinterlassung von schwefelsaurem Kali. — Bringt man zu seiner Auflösung in Wasser den wässerigen, Myrosin enthaltenden Auszug von weissem Senf, und erwärmt die Mischung auf 30°—40° C., so erzeugt sich nach kurzer Zeit ein starker Geruch nach Senföl.

Wird die concentrirte Lösung des myronsauren Kalis mit Weinsäure versetzt (100 Thle. des ersteren auf 38 Thle. krystallisirte Weinsäure), so fällt saures weinsaures Kali nieder, und die Myronsäure bleibt in der zur vollständigen Ausscheidung jenes Salzes mit schwachem Alkohol versetzten Flüssigkeit gelöst. Nach dem Verdunsten derselben erhält man sie als einen sauer reagirenden, farb- und geruchlosen Syrup von bitterem Geschmack, der mit Wasser und Alkohol mischbar ist, von Aether aber kaum gelöst wird und beim Erhitzen sich leicht zersetzt. Auch durch anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung erfolgt Zersetzung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. — Die Säure enthält, nach

Bussy, ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff u
Schwefel.

Das Myrosin erhält man, nach Bussy, durch Ausziehen des wei
sen Senfmehls mit kaltem Wasser, Verdampfen der filtrirten Flüssigk
bei einer 40° C. nicht überschreitenden Temperatur zur dünnen Syru
consistenz und Uebergiessen mit Alkohol. Der dadurch entstehende N
derschlag, unreines Myrosin, wird abfiltrirt, wieder in Wasser gelöst u
diese Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. In die
Form enthält es stets noch Kalksalze wie auch Albumin beigemengt, v
denen es noch nicht hat getrennt werden können. Es ist in seinen äus
ren Eigenschaften dem Emulsin der Mandeln sehr ähnlich; in Wass
löst es sich zu einer schleimigen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim
Schütteln schäumt, und sowohl durch Erhitzen auf 60° C., wie durch
Säuren und Alkohol leicht coagulirt. In diesem coagulirten Zustande be-
sitzt es nicht mehr das Vermögen, aus myronsaurem Kali Senföl zu er-
zeugen, erhält dasselbe aber wieder, wenn man es einige Tage lang mit
Wasser in Berührung lässt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Myrosin durch keines der ande
Gährungsmittel ersetzt werden kann; weder das Emulsin der Mand
noch die gewöhnliche Bierhefe sind fähig, Senföl aus Myronsäure zu
zeugen; ebenso wenig entwickelt das Myrosin aus Amygdalin Blau

Das Myrosin scheint nicht bloss in dem Samen des Senfs, son
in dem aller Cruciferen enthalten zu sein.

Verwandlungen des Allylrhodanürs. Mit Ammoniak ve
einigt sich das Allylrhodanür direct zu einer krystallinischen Verbi
dem Thiosinnamin, wobei sein Geruch vollständig verschwindet.

Wird Allylrhodanür mit frisch gefälltem, in Wasser suspendirt
Bleioxydhydrat anhaltend geschüttelt, so verschwindet ebenfalls
Geruch, und es hat sich dann unter Ausgabe der Elemente von 2 At. K
lensulfid und Aufnahme von 2 At. Wasser in eine neue organische S
basis, das Sinapolin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, verwandelt, während das Kohlens
sich mit dem Bleioxyd in Schwefelblei und kohlensaures Bleioxyd zers
— Die nämliche Veränderung bewirken Barytwasser und die wässeri-
gen Lösungen der Alkalien; doch machen diese leicht Ammoniak dara
frei, wenn man nämlich das Gemisch sich zu stark erhitzen lässt.

Von einer concentrirten alkoholischen Kalilauge wird das Al-
lylrhodanür unter starker Wärmeentwickelung zersetzt, wobei sein Geruch
verschwindet und ein anderer lauchartiger an die Stelle tritt. Auch wenn
man dasselbe tropfenweise einträgt, ist die Reaction so heftig, dass die
Flüssigkeit ins Sieden geräth und nicht selten aus dem Gefässe heraus-
geschleudert wird. Die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte sind
kohlensaures Kali, welches während des Erkaltens in Krystallen an-
schiesst, ein dem Senföl ähnliches, aber sauerstoffhaltiges ätherisches Öl

von der ziemlich complicirten Zusammensetzung: $C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$ (?), welches auf Zusatz von Wasser niederfällt, ferner Ammoniak und ein gelöst bleibendes Salz von der Formel: $(C_6H_5) . CyS_2 + KS . HS$, eine Doppelverbindung von Allylrhodanür mit Kaliumsulfhydrat (s. d. weiter unten).

Das eben erwähnte ätherische Oel, $C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$, scheidet sich beim Verdünnen jener alkoholischen Lösung mit Wasser desto farbloser ab, je mehr beim Eintragen des Senföls Erhitzung vermieden war. Nachdem es wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf zur Entfernung der färbenden Materien mit einer gesättigten Kochsalzlösung destillirt und über Chlorcalcium getrocknet ist, stellt es eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit dar von 1,036 specif. Gewicht bei 14° C. Es besitzt einen milden, lauchartigen Geruch und süsslichen, kühlenden Geschmack. Es ist im Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet zwischen 215° und 218° C. Doch erleidet es, wenn man es für sich destillirt, eine partielle Zersetzung, indem Ammoniak frei wird und ein brauner, harzartiger Körper in der Retorte zurückbleibt. Selbst bei der Destillation mit Wasser oder Kochsalzlösung soll eine geringe Menge Ammoniak frei werden, daran erkennbar, dass das Destillat eine alkalische Reaction zeigt. — Wie das Allylrhodanür, wird jenes Oel durch Barytwasser in Schwefelbaryum und eine neue nicht flüchtige organische Salzbasis zerlegt von noch unbekannter Zusammensetzung, welche mit Platin- und Quecksilberchlorid leicht Doppelverbindungen eingeht.

Will, welcher das beschriebene Verhalten des Senföls am sorgfältigsten studirt hat, vermuthet, dass das bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Allylrhodanür sich bildende Oel nebst dem frei werdenden Ammoniak secundäre Zersetzungsproducte einer Verbindung seien von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$, von welcher er annimmt, dass 2 At. derselben durch die Einwirkung des Kalis in 1 At. Ammoniak und 1 At. des beschriebenen Oels zerfallen.

Eine ähnliche Zersetzung des Allylrhodanürs, wie alkoholische Kalilauge hervorbringt, bewirkt auch gepulvertes Kalihydrat, nur sind die Producte schwieriger zu verfolgen, da eine übermässige Temperaturerhöhung hier nicht so leicht zu vermeiden ist.

Durch längeres Stehen im Tageslichte erleidet das reine Senföl auch in einem verschlossenen Gefässe eine freiwillige Zersetzung, dadurch erkennbar, dass es eine rothbraune Färbung annimmt und allmälig einen schmutzig orangegelben Körper ausscheidet, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Aether ganz dem aus Kaliumrhodanür durch Chlor abgeschiedenen sogenannten Schwefelcyan gleicht. Er löst sich in Kali mit gelber Farbe und wird daraus durch Essigsäure wieder in schwefelgelben Flocken gefällt.

Mit Natron-Kalk in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre längere Zeit auf 120° C. erhitzt, verwandelt sich das Allylrhodanür in Rhodannatrium und Allyloxyd (s. d. S. 378).

Kalium zersetzt das Senföl schon bei gewöhnlicher Temperatur

unter Gasentwickelung; beim Erhitzen erfolgt meist eine heftige Explosion. Die dabei auftretenden Zersetzungsproducte sind noch nicht genauer untersucht.

Wird Allylrhodanür mit einfach Schwefelkalium in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre längere Zeit auf 120° C. erhitzt, so entsteht Schwefelcyankalium und Allylsulfuret, welches mit dem Knoblauchöl identisch ist.

Chlorgas erzeugt mit dem Senföl unter Salzsäurebildung glänzende, sehr flüchtige Krystalle, die sich an der Luft unter Zersetzung färben. — Brom verwandelt sich damit unter Wärmeentwickelung und Aufschäumen in ein braunes Harz. — Jod löst sich darin, wie es scheint, unverändert mit dunkelbraunrother Farbe.

Salpetersäure wirkt ziemlich heftig auf Senföl ein und verwandelt es zunächst unter Entwickelung von Stickoxydgas in eine gelbe, spröde, harzartige Masse, die im Wasserbade zu einem gelben Liquidum schmilzt, beim Erkalten wieder erhärtet. Sie hat den Namen Nitrosinapylharz erhalten, und soll, nach Löwig und Weidmann, der Formel $C_{24}H_{12}N_{\cdot}S_{\cdot}$ entsprechend zusammengesetzt sein. Dieses Harz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether schwer löslich. Kali und Ammoniak lösen nur einen Theil davon auf. Die rothgelbe Lösung lässt auf Zusatz von Säuren eine Substanz in gelben Flocken wieder fallen. Der Nitrosinapylharz genannte Körper ist demnach wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Substanzen. — Durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure wird dasselbe wieder gelöst und in Nitrosinapylsäure verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure und Schwefelsäure. Man erhält diese Säure rein, wenn man die saure Lösung im Wasserbade verdampft, den im Wasser gelösten Rückstand mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und aus dem gelösten nitrosinapylsauren Baryt den Baryt durch Schwefelsäure ausfällt. Nach dem Abdampfen der sauren Flüssigkeit im Wasserbade erstarrt die Säure zu einer gelben, wachsähnlichen Masse, die sich durch fortgesetztes Erwärmen leicht zersetzt. Sie hat, nach Löwig und Weidmann, die Zusammensetzung: $C_{18}H_{9}N_{7}SO_{17}$ (?); ist in Wasser mit gelber Farbe löslich, erzeugt mit Kali und Baryt gelbe, ebenfalls lösliche Verbindungen, welche durch Blei- und Silbersalze gefällt werden. Sie giebt beim Kochen mit Kali Ammoniak aus, und wird von kochender Salpetersäure in Oxalsäure, Schwefelsäure und andere Zersetzungsproducte verwandelt.

Verschiedene Metalle, z. B. Quecksilber, schwärzen sich, wenn sie mit Allylrhodanür in Berührung kommen. Auch entstehen in den alkoholischen Lösungen mehrerer Metallsalze, z. B. von salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd, auf Zusatz von Senföl Fällungen von schwarzem Schwefelmetall. — Mit Eisenoxydsalzen erzeugt es nicht die für die unorganischen Rhodanüre charakteristische blutrothe Färbung.

Das Allylrhodanür vereinigt sich direct mit den Schwefelverbindungen und den Sulfhydraten der Metalle der Alkalien und alkalischen

Erden, wenn sie in alkoholischen Lösungen zusammengebracht werden, zu den folgenden Doppelsalzen, welche unlängst von Will dargestellt und beschrieben sind.

Allylrhodanür-Schwefelkalium, $(C_6H_5) . CyS_2 + 2 KS$, scheidet sich, wenn man eine mit Senföl gemischte alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium in gelinder Wärme verdunstet, als weisses körniges Salz ab, welches beim Erhitzen, ohne seine Farbe zu ändern, Allylrhodanür ausgiebt. Die Mutterlauge, aus welcher sich jenes Salz abgesetzt hat, liefert beim weiteren Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure nadelförmige, kaum gelblich gefärbte Krystalle, welche sich dem ersteren Salze ähnlich verhalten, von der Zusammensetzung: $(C_6H_5).CyS_2 + KS$. Sie enthalten 1 At. Schwefelkalium weniger als die erste Verbindung.

Allylrhodanür-Kaliumsulfhydrat: $(C_6H_5) . CyS_2 + KS . HS$. Eine alkoholische oder auch eine wässerige Lösung von Kaliumsulfhydrat, die man so lange mit Senföl versetzt, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet, liefert beim langsamen Verdunsten im Vacuum und bei nicht zu unbeträchtlichen Mengen grosse rhombische Tafeln von oft zolllangem Durchmesser. Beim rascheren Verdampfen bilden sich nadelförmige Krystalle. Dieselben sind in der Flüssigkeit durchsichtig und farblos, werden aber an der Luft undurchsichtig und gelb. Sie verlieren damit zugleich ihre Form und sind dann nicht mehr vollkommen in Wasser löslich. Beim Auflösen bleibt eine zähe, schwefelgelbe Masse zurück. Die wässerige Lösung des frisch bereiteten Salzes lässt sich erhitzen, ohne Senföl auszugeben; versetzt man aber die warme Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt schwarzes Schwefelsilber nieder, und die Flüssigkeit riecht stark nach Senföl. Letzteres wird auch durch Erhitzen des trocknen Salzes in reichlicher Menge entwickelt.

Dieses Salz ist identisch mit der S. 377 erwähnten Kaliumverbindung, welche nach Behandlung von Senföl mit weingeistiger Kalilösung auf Zusatz von Wasser in der Flüssigkeit enthalten ist, und daraus beim Verdunsten krystallisirt.

Allylrhodanür-Natriumsulfhydrat, $(C_6H_5).CyS_2 + (NaS.HS) + 6 HO$, scheidet sich beim Vermischen einer warmen alkoholischen Lösung von Natriumsulfhydrat mit Senföl in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Krystallblättchen ab, die beim Erhitzen zuerst schmelzen und dann Senföl ausgeben. Es lässt sich ebenso wenig wie das entsprechende Kalisalz ohne Zersetzung aufbewahren.

Allylrhodanür-Ammoniumsulfhydrat: $(C_6H_5).CyS_2 + H_4NS . HS$. Eine gesättigte, farblose Lösung von Ammoniumsulfhydrat in starkem Alkohol, erhitzt sich beim Vermischen mit Allylrhodanür stark, wobei der Geruch des letzteren verschwindet, und erstarrt nach wenigen Augenblicken zu einem Brei von farblosen Krystallblättchen. Diese Verbindung ist ebenfalls wenig beständig.

Allylrhodanür-Schwefelbarium: $(C_6H_5) . CyS_2 + 2 BaS +$

2 HO (oder + 6 HO). Vermischt man eine gelbe warme Lösung von Schwefelbarium, wie man sie durch Behandlung des rohen Schwefelbariums mit Wasser erhält, nach und nach mit Senföl, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet, so setzt sich beim Erkalten der warm filtrirten Flüssigkeit jenes Doppelsalz in farblosen oder schwach gelblichen Blättchen ab, die an der Luft zu einem weissen Pulver zerfallen. Man kann dasselbe aus der wässerigen Lösung auch durch Alkohol ausfällen. Es ist wenig beständig, riecht nach Senföl, schmilzt in der Wärme nicht und verglimmt bei stärkerem Erhitzen. Es scheint, wie obige Formel ausspricht, mit verschiedenem Wassergehalte krystallisiren zu können.

Allylrhodanür-Bariumsulfhydrat: $(C_6H_5) . CyS_2 + (BaS . HS) + 4 HO$. Es entsteht beim Erwärmen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten und mit etwas Alkohol versetzten Lösung von Schwefelbarium mit Senföl, oder wenn man Barythydrat und Senföl in Wasser vertheilt und unter Zusatz von Weingeist Schwefelwasserstoff einleitet. Beim Verdunsten dieser Lösung scheidet es sich in der Natriumverbindung ähnlichen Krystallblättchen ab.

Die der vorigen analoge Kalkverbindung, auf dieselbe Weise dargestellt, bleibt nach dem Verdunsten seiner Auflösung im Wasserbade als eine schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Gallerte zurück, die beim weiteren Trocknen sich unter reichlicher Entwickelung von Senföl zersetzt.

Allylrhodanür-Bleisulfhydrat, $(C_6H_5) . CyS_2 + (PbS . HS)$, entsteht, wenn man eine Auflösung von Allylrhodanür-Kaliumsulfhydrat in der 200fachen Menge Wasser mit essigsaurem Bleioxyd fällt. Der fein vertheilte Niederschlag vereinigt sich beim Schütteln zu citrongelben käseartigen Flocken, welche nach dem Abgiessen der Flüssigkeit schnell aufs Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier ausgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Dabei erleidet die Verbindung indess stets eine partielle Zersetzung unter Bildung von Senföl und Schwefelblei. Beim Erhitzen auf 100° C. erfolgt dieselbe sehr rasch. Das Allylrhodanür-Schwefelwasserstoff ist noch nicht dargestellt. Versetzt man eine concentrirtere Auflösung der Kaliumverbindung mit Essigsäure, so erfolgt Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel.

Allylsulfuret,

auch Knoblauchöl genannt, dessen Hauptbestandtheil dasselbe ausmacht. Es ist 1844 von Wertheim entdeckt, welcher kurz darauf auch die verwandtschaftlichen Beziehungen desselben zum Allylrhodanür feststellte.

Zusammensetzung: $(C_6H_5) S$. — Es bildet eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen penetranten Geruch des Knoblauchs im hohen Grade besitzt. Es ist leichter als

Wasser und nur wenig darin löslich, mit Alkohol und Aether mischbar; lässt sich unverändert destilliren (siedet bei ohngefähr 150° C.?).

Das rohe Knoblauchöl, welches man durch Destillation von zerstossenen Knoblauchzwiebeln mit Wasser erhält (von 100 Pfund Zwiebeln ohngefähr 3 bis 4 Unzen), ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen und unterscheidet sich von dem reinen Schwefelallyl dadurch, dass es im Wasser untersinkt und dass es sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Versucht man es für sich zu rectificiren, so färbt es sich, sobald die Temperatur 140° C. erreicht hat, dunkel, erhitzt sich und entwickelt Dämpfe von unerträglichem Geruch, ohne Schwefelallyl zu geben. Eine schwarzbraune klebrige Masse bleibt zurück. Erhitzt man aber das rohe Oel in einer Retorte aus einem Kochsalzbade, so gehen etwa zwei Drittel desselben als blassgelbes, oder nach nochmaliger Rectification als farbloses Liquidum über, welches auf Wasser schwimmt und minder widrig riecht als das rohe Product. Dasselbe ist jedoch noch nicht reines Allylsulfuret, sondern enthält etwas Allyloxyd (vergl. S. 372) und ein mehrfach Schwefelallyl beigemengt, von denen es durch Behandlung mit Kalium befreit werden kann. Dieses Metall zerlegt nämlich das Allyloxyd unter Bildung von brennbaren Gasen, und bewirkt anderseits eine Reduction der höheren Schwefelverbindung zu Allylsulfuret, wobei es sich mit einer leberbraunen Schicht bekleidet. Wird dann nach einiger Zeit die Flüssigkeit rectificirt, so geht reines Allylsulfuret in die Vorlage über, dessen Reinheit man leicht daran erkennt, dass Kalium sich unverändert darin erhält. Die Menge desselben beträgt wieder etwa zwei Drittel des rectificirten Knoblauchöls.

Das Schwefelallyl kommt nebst Senföl ausserdem in der Wurzel und im Kraute von *Alliaria officinalis*, im Kraute und Samen von *Iberis amara*, im Kraute von *Lepidium ruderale*, in der Wurzel und im Samen von *Raphanus sativus* u. a. vor, zum Theil fertig gebildet, zum Theil erst bei Gegenwart von Wasser durch einen Gährungsprocess erzeugt.

Eine andere Darstellungsmethode des Allylsulfurets besteht darin, dass man Allylrhodanür in einer knieförmig gebogenen, hermetisch verschlossenen Röhre eine Zeitlang mit gepulvertem einfach Schwefelkalium auf 120° C. erhitzt. Wenn man den Apparat so stellt, dass die sich verflüchtigenden Producte auf das in dem einen Schenkel befindliche Schwefelkalium zurücktropfen, so geht bei nachheriger Destillation fast reines Schwefelallyl in den zuvor abwärts gekehrten Schenkel der Röhre über; im Rückstande befindet sich eine entsprechende Menge Kaliumrhodanür.

Das reine Allylsulfuret wird, wie zuvor bemerkt, von metallischem Kalium nicht verändert. — Mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt es einen Niederschlag von Schwefelsilber und die krystallisirende Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd (s. d. S. 373). — Rauchende Salpetersäure löst dasselbe unter stürmischer Zersetzung und erzeugt daraus Schwefelsäure und Oxalsäure. Beim Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser scheiden sich gelblich-

weisse Flocken ab. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es m. purpurrother Farbe gelöst und daraus durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Gleichwie sich das Schwefelallyl aus dem Allylrhodanür durch Behandlung mit Schwefelkalium bildet, so lässt sich auch umgekehrt das Allylrhodanür, wie Wertheim nachgewiesen hat, aus jenem wieder erzeugen. Am besten eignet sich hierzu das weiter unten beschriebene Quecksilber-Doppelsalz des Allylsulfurets (s. d. S. 383 und 384).

Das Allylsulfuret bildet, nach Wertheim, mit mehreren Schwermetallen eigenthümliche Salze, in denen es muthmaasslich den basischen Bestandtheil ausmacht.

Schwefelpalladium-Allyl: $2\,(C_6H_5S)\,.\,3\,PdS$. Man erhält diese Verbindung als lockeren kermesbraunen Niederschlag, wenn man eine wässerige Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul tropfenweise mit Schwefelallyl versetzt. Die Farbe erscheint bald heller, bald dunkler, je nach der Concentration der angewandten Lösung. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, und bildet nach dem Trocknen ein geruch- und geschmackloses Pulver, welches beim Erwärmen auf 100° C. den Geruch nach Knoblauchöl verbreitet, bei stärkerem Erhitzen an der Luft unter Bildung von schwefliger Säure und mit Hinterlassung von metallischem Palladium verbrennt. — Bei der Bildung dieses Körpers scheint der Sauerstoff des Palladiumoxyduls sich auf das Allylatom zu übertragen, welches seinen Schwefel an das Palladium abgegeben hat, und es ein Doppelsalz von salpetersaurem Allyloxyd und salpetersaurem Palladiumoxydul zu entstehen, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist übrigens nicht gelungen, diese Verbindung aus der Mutterlauge abzuscheiden.

Schwefelplatin-Allyl: $(C_6H_5)\,S\,.\,PtS_2$. Wenn man eine alkoholische Lösung von Platinchlorid mit Schwefelallyl versetzt und dann so viel Wasser hinzufügt, dass eben eine starke Trübung sich zeigt, so scheidet sich alsbald ein reichlicher gelber Niederschlag ab, welcher dem Platinsalmiak sehr gleicht. Eine grössere Menge Wasser fällt diese Substanz in Gestalt eines gelbbraunen Harzes, welches in diesem Zustande schwer zu reinigen ist. Sie ist eine Doppelverbindung von Schwefelplatin-Allyl mit Chlorplatin-Allyl: $3\,(C_6H_5S\,.\,PtS_2)$ $+\,C_6H_5Cl\,.\,PtCl_2$. Dieselbe ist in Wasser beinahe unlöslich, und auch in Alkohol und Aether, nachdem sie einmal abgeschieden ist, schwer löslich. Durch Waschen mit Alkohol und Wasser gereinigt, verträgt sie eine Temperatur von 100° C., ohne sich zu verändern; bei stärkerem Erhitzen wird sie missfarbig und zuletzt schwarz von Schwefelplatin, welches als trocknes Pulver zurückbleibt. Salzsäure, Alkalien und Schwefelwasserstoff verändern sie nicht.

Wenn man sie mit Schwefelammonium übergiesst und unter häufigem Schütteln längere Zeit damit in Berührung lässt, so geht ihre gelbe Farbe allmälig in helles Kermesbraun über und die Flüssigkeit enthält

mach Chlorammonium aufgelöst. Dieser kermesbraune Körper ist das chwefelplatin-Allyl von obiger Zusammensetzung. Dasselbe ist in asser, Alkohol und Aether unlöslich und lässt sich im Vacuum über hwefelsäure ohne Veränderung trocknen. Beim Erhitzen auf 100° C. erliert es eine bestimmte Menge Schwefelallyl, und eine etwas dunkler färbte Verbindung bleibt zurück, deren Zusammensetzung die Formel $(C_6H_5S) . 6 PtS_2$ entspricht. Durch stärkeres Erhitzen, auf 140° C., rleidet dieselbe keine weitere Veränderung; aber zwischen 150° und 160° C. entweicht eine neue Portion Schwefelallyl, und der noch dunkler gefärbte Rückstand besteht aus einer Verbindung von 2 At. Schwefelallyl mit 3 At. Schwefelplatin: $2 (C_6H_5S) . 3 PtS_2$.

Die Zusammensetzung und Entstehungsweise der erst beschriebenen Chlorplatin-Allyl enthaltenden Doppelverbindung setzt die Bildung von mehr Allylchlorür, als darin enthalten ist, voraus, welches in der Mutterlauge aufgelöst sein muss. Wertheim vermuthet, das es darin mit Chlorplatin zu einem Doppelsalze vereinigt vorhanden sei, dessen Unlöslichkeit der Trennung vom überschüssigen Platinchlorid Schwierigkeiten bereitet. Bei Anwendung einer sehr concentrirten alkoholischen Chlorplatinlösung beobachtete derselbe mehrere Male goldglänzende Krystallschuppen, die bei der geringsten Verdünnung mit Wasser sogleich wieder verschwanden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselben die vermuthete Verbindung von Chlorplatin mit Chlorallyl sind.

Schwefelquecksilber-Allyl mit Chlorquecksilber-Allyl, $(C_6H_5S . 2 HgS) + (C_6H_5Cl . 2 HgCl)$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter alkoholischer Lösungen von Schwefelallyl und Quecksilberchlorid als reichlicher weisser Niederschlag ab, welcher sich durch längeres Stehen oder nach Zusatz von Wasser noch vermehrt. Derselbe besteht aus einem Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine durch Kochen mit Alkohol ausgezogen werden kann. Die gelöste Verbindung, welche nur den kleineren Theil des ursprünglichen Niederschlages ausmacht, wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge Wasser nach längerem Stehen fast vollständig wieder ausgefällt. Sie bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein schweres weisses, in Wasser unlösliches und auch in Aether und Alkohol schwierig lösliches Pulver von der Zusammensetzung: $(C_6H_5S . 2 HgS) + (C_6H_5Cl . 2 HgCl)$, welches vom Sonnenlichte und durch Erwärmen geschwärzt wird. Beim stärkeren Erhitzen in einer Glasröhre sublimirt Quecksilberchlorür mit metallischem Quecksilber gemengt. — Durch Einwirkung von Kalilauge, welches Quecksilberoxyd ausscheidet, scheint das zweite Glied dieser Doppelverbindung zersetzt zu werden.

Der in Alkohol unlösliche Theil des obigen Niederschlags enthält dieselben Bestandtheile in anderen Verhältnissen.

Wird eins dieser Quecksilber-Doppelsalze oder das Gemenge derselben mit überschüssigem trocknem Kaliumrhodanür gemengt und in einem Destillationsapparate auf 120° bis 130° C. erhitzt, wobei letzteres

Salz schmilzt, so tritt alsbald eine Schwärzung der Masse von ausgeschi denem Schwefelquecksilber ein, und in der Vorlage sammeln sich Tropf von Senföl an, mit Knoblauchöl gemengt. Bei diesem Process tritt das zweite Glied des obigen Doppelsalzes, das Chlorquecksilber-A mit dem Rhodankalium in Wechselwirkung, etwa nach folgender Gl chung: $C_6H_5Cl \,.\, 2\,HgCl + 3\,(K\,.\,CyS_2) = 3\,KCl + Hg\,.\,CyS_2$ $(C_6H_5)\,.\,CyS_2$, während das andere Glied ($C_6H_5S\,.\,2\,HgS$) sich gera auf in Schwefelquecksilber und Schwefelallyl zerlegt.

Wie schon erwähnt, ist die Identität der in dem Propylengas in dem Senföl angenommenen Radicale noch nicht nachgewiesen. würde von grossem wissenschaftlichen Interesse sein, zu untersuchen. sich das Allylrhodanür oder Allylsulfuret unmittelbar aus dem Al chlorür-Chlorwasserstoff, dem Allylchlorür oder den entsprechen Bromverbindungen erhalten lässt. Wenn es gelänge, z. B. durch gee nete Behandlung des Allylchlorür-Chlorwasserstoffs mit Schwefelka das Schwefelallyl darzustellen, so würde man ohne Zweifel auch dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff ein Vinylsulfuret und dann weiter dem Senföl homologe Vinylrhodanür gewinnen. Im Hinblick auf Ergebnisse muss vor Allem eine sorgfältige Wiederholung der vor langer Zeit von Löwig und Weidmann angestellten Vers über die Producte der Einwirkung von Schwefelkalium und Kalium sulfhydrat sehr wünschenswerth erscheinen.

Wenn man in Erwägung zieht, dass das Aethylrhodanür Oxydation mittelst Salpetersäure in Aethyldithionsäure umgewa wird, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch das Allylrhodanür geeignete Behandlung mit dieser Säure zu Allyldithionsäure, $(C_6H_5)\,S_2,O_5$, oxydirt werden möge. Dem scheint zwar die S. mitgetheilte Beobachtung von der Bildung des Nitrosinapylharzes und der Nitrosinapylsäure zu widersprechen, indess dürfte Salpetersäure von verschiedener Concentration leicht verschiedene Zersetzungsproducte erzeugen.

Die Annahme, dass das Vinyl und Allyl dem Aethyl analoge Radicale seien, würde eine wesentliche Stütze erhalten, wenn es gelänge, jene eb so wie das Aethyl, den Wasserstoffatomen des Ammoniaks zu substituiren. Eine ganz vor Kurzem erschienene sehr verdienstliche Arbeit von Natanson hat diese Frage im angedeuteten Sinne theilweise günstig beantwortet. Ohne der späteren Beschreibung der von Natanson entdeckten Verbindungen vorgreifen zu wollen, erwähne ich hier, dass durch Erhitzen von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff mit wässerigem Ammoniak in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 150° C. neben Salmiak das Chlorid eines Ammoniums entsteht, worin 1 At. Vinyl für 1 At. Wasserstoff enthalten ist, $\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,.\,Cl$. Wenn hierdurch auf der einen Seite die Existenz des Vinyls als eines dem Aethyl analogen Radicals bewiesen ist, so unterscheidet sich auf der anderen Seite jenes Vinyl-

ammoniumchlorür wesentlich dadurch von dem entsprechenden Aethylammoniumchlorür, dass durch Erhitzen mit Kalk kein dem Aethylamin correspondirendes Vinylamin hervorgebracht werden kann, und dass überhaupt letzteres gar nicht zu existiren scheint. Das Vinylammonium lässt sich dagegen wie das Teträthylammonium (Ammonium, worin alle vier Wasserstoffatome durch Aethyl substituirt sind) vom Chlor auf den Sauerstoff übertragen, und bildet damit eine starke Salzbasis, das Vinylammoniumoxydhydrat, welche sich ähnlich wie Kaliumoxydhydrat verhält.

Höchst interessant ist die von Natanson gemachte Beobachtung, dass die wässerige Lösung des Vinylammoniumchlorürs beim Erwärmen mit salpetrigsaurem Silberoxyd Aldehyd (acetylige Säure) liefert, dass also durch die oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure eine Vinylverbindung ebensowohl wie das Aethyloxydhydrat in eine Acetylverbindung übergeführt werden kann.

Ich will hier noch bemerken, dass Natanson aus jener Reaction folgert, es sei das Vinyl mit dem Radical der Acetylverbindungen, dem Acetyl, identisch, und deshalb das Vinylammoniumchlorür Acetylammoniumchlorür nennt. Diese Annahme ist jedoch zu verwerfen, da sie mit anderen Thatsachen im directen Widerspruche steht. Ich werde später bei Beschreibung der Acetylverbindungen auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Von den nach dem Allyl folgenden, kohlenstoffreicheren Radicalen dieser Reihe ist ebenfalls noch keins im freien Zustande dargestellt. Auch ihre Verbindungen sind verhältnissmässig so wenig untersucht, dass sich unsere Kenntnisse fast allein auf die dem Vinylwasserstoff homologen Hydrüre beschränken. Es haben deshalb bis jetzt vorzugsweise nur diese Hydrüre nach einem durch Uebereinkunft ziemlich allgemein adoptirten Nomenclaturprincip — nämlich durch Anhängen der Sylbe „en" an die Namen der Alkoholradicale von gleichem Gehalt an Kohlenstoffatomen — gebildete Namen erhalten. Bei der gegenwärtig noch so geringen Bekanntschaft mit jenen Verbindungen und ihren Derivaten erscheint es nicht angemessen, den darin präsumirten Radicalen, für welche passende Namen noch fehlen, schon jetzt solche zu geben. Ich werde deshalb die weiteren, bis jetzt bekannten Homologe des Allylwasserstoffs nebst Abkömmlingen unter den Namen: Butylen: $(C_8H_7)H$; Amylen: $(C_{10}H_9)H$; Caproylen: $(C_{12}H_{11})H$; Caprylen: $(C_{16}H_{15})H$; Elaen: $(C_{18}H_{17})H$; Ceten: $(C_{32}H_{31})H$; Ceroten: $(C_{54}H_{53})H$, und Melen: $(C_{60}H_{59})H$, beschreiben.

Butylen.

Syn. Ditetryl; Butyren. — Es ist zuerst von Faraday als Bestandtheil des aus Oel bereiteten Leuchtgases beobachtet.

Zusammensetzung: $C_8H_8 = (C_8H_7)H$. — Es ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein Gas von eigenthümlichem, penetrantem Geruch. Bis — 18° C. erkältet, condensirt es sich und bildet ein farbloses, dünn-

flüssiges Oel, welches noch unter 0°C. siedet. Seine Dampfdichte ist
= 1,993 gefunden (berechnet : 1,941). Das Gas wird von Wa...
wenig, von Alkohol in reichlicher Menge absorbirt, welcher letzterer
von einen eigenthümlichen Geschmack annimmt und beim Vermischen
mit Wasser aufbraust. Olivenöl löst ungefähr sein sechsfaches Volum
davon. Es brennt mit stark leuchtender russender Flamme. —

Wenn man das aus Oel erzeugte Leuchtgas durch einen Druck von
30 Atmosphären comprimirt, so condensirt sich daraus, nach Faraday,
ein Gemenge verschiedener flüssiger Oele (etwa 4 Liter? aus 1000 Cu-
bikfuss), hauptsächlich aus Butylen und Benzol bestehend. Wird die
Flüssigkeit in einem Destillirapparat, welcher mit einer auf — 18°C. ...
kälteten Kühlvorrichtung versehen ist, allmälig auf + 38° C. erwärmt
und das Destillat noch einige Male bei jedesmal niederer Temperatur
rectificirt, so erhält man zuletzt das flüchtige Butylen ganz rein. — Das
Butylen ist von Cahours auch unter den gasförmigen Producten beob-
achtet, welche beim Erhitzen von Pelargonsäure und anderen kohlenstoff-
reichen homologen Säuren, mit Natronkalk entweichen.

Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von va-
leriansaurem Kali in dem S. 235 Fig. 6 abgebildeten Apparat wird am
+ Pol mit dem flüssigen Butyl ein Gemenge von Kohlensäure und Bu-
tylengas frei, welches letztere, wie schon S. 282 bemerkt, als secundäres
Oxydationsproduct des Butyls zu betrachten ist. Leitet man jenes Gas-
gemenge durch einen mit Kalilauge gefüllten Apparat, so erhält man
Butylengas rein.

Schwefelsäure absorbirt das Gas vollständig und in grosser Menge,
ohne dass schweflige Säure frei wird; sie färbt sich dadurch dunkel,
nimmt einen eigenthümlichen, wenig angenehmen Geruch an, und wird
nachher durch Wasser getrübt. Das Product ist eine Säure von nicht
näher ermittelter Natur, vielleicht $HO . (C_8H_7)\hat{}S_2O_5$.

Lässt man Butylengas in einem doppelt tubulirten, unten in eine
Spitze auslaufenden Glaskolben (Fig. 11, S. 354) bei zerstreutem Lichte mit
Chlorgas sich mischen, so zwar, dass ersteres immer im Ueberschuss
vorhanden bleibt, so vereinigen sie sich unter nicht unbeträchtlicher
Wärmeentwickelung zu einem ölartigen, in Wasser untersinkenden Kör-
per, dem

Chlorbutylen, auch Chlorditetryl genannt, von der Zusammen-
setzung: $C_8H_8Cl_2 = (C_8H_7)Cl . HCl$. Das rohe Product ist zur Ent-
fernung der beigemengten Salzsäure mit verdünnter wässeriger Kalilauge,
darauf mit reinem Wasser zu schütteln, dann über Chlorcalcium zu trock-
nen und schliesslich der fractionirten Destillation zu unterwerfen, wobei
man das unter 130°C. zuerst übergehende Destillat gesondert auffängt,
bis man nach wiederholter Rectification ein constant bei 123° C. sieden-
des Product, das reine Chlorbutylen, erhält.

Dasselbe ist ein klares farbloses Oel von angenehmem, süsslichem
Geruch, dem des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs sehr ähnlich, und bren-

nlem Geschmack. Es ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 123° C. Sein specif. Gewicht beträgt 1,112 bei 18° C., seine Dampfdichte ist gleich 4,426 gefunden (berechnet 4,395). Es brennt in der Weingeistflamme mit leuchtender russender Flamme unter Bildung von salzsauren Dämpfen.

Seine Entstehung und sein chemisches Verhalten ist dem des analog zusammengesetzten Vinylchlorür - Chlorwasserstoffs vollkommen ähnlich. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung fällt Chlorkalium in Menge nieder, und wenn man hernach die davon abgegossene alkoholische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so sondert sich auf der Oberfläche eine flüchtige Verbindung in Oeltropfen aus, deren Geruch sich von dem des Chlorbutylens wesentlich unterscheidet, und die wahrscheinlich der Formel $(C_8H_7)Cl$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Der bei der Rectification des rohen Chlorbutylens zurückbleibende, weniger flüchtige Theil enthält chlorreichere Verbindungen, ohne Zweifel Substitutionsproducte desselben, deren Bildung bei obiger Darstellung des Chlorbutylens schwer zu vermeiden ist. Man erhält dieselben in reichlicherer Menge durch Behandlung des Chlorbutylens mit trocknem Chlorgas. Mit einem Ueberschuss des letzteren dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt es sich in eine zähe, noch Wasserstoff enthaltende Masse. — Auch Antimonperchlorid absorbirt das Butylen in grosser Menge und lässt bei nachheriger Destillation ein Oel übergehen, dessen Zusammensetzung der Formel: $C_8H_7Cl_3 = \left(C_8\begin{cases}H_6\\Cl\end{cases}\right)Cl \cdot HCl$ am nächsten kommt.

Anhang. Mit dem Namen Odmyl hat Anderson einen Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung wie das Butylen belegt, welchen er als Radical einer von ihm dargestellten Schwefelverbindung: $C_8H_8S_2$, des Schwefelodmyls (vielleicht $C_8H_7S \cdot HS$), annimmt. Die Zusammensetzungsweise dieses Schwefelodmyls und die Doppelverbindungen von constanter Zusammensetzung, welche sich beim Vermischen mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid bilden, lassen vermuthen, dass es zu dem Butylen in ähnlicher Beziehung stehe, wie die Schwefelallylverbindungen zu dem Allylwasserstoff. Seine Beschreibung mag daher hier den geeignetsten Platz finden.

Das Schwefelodmyl ist in reinem Zustande noch nicht analysirt. Man erhält es gemengt mit anderen Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen, wenn man Oelsäure oder oleinhaltige Fette, am besten Leinöl, in einem geräumigen Kolben mit Schwefel erhitzt. Durch den die Mündung des Kolbens verschliessenden Kork gehen zwei Röhren, deren eine bis in die Mitte des Kolbens reicht, und am äusseren Ende mit einem Kork verschliessbar ist, während die andere, zweimal rechtwinklig gebogen, in eine tubulirte Vorlage mündet, welche von aussen durch Eis abgekühlt wird. Diese letztere communicirt wiederum mit einem zweiten, Alkohol enthaltenden Gefäss, um darin die flüchtigeren Substanzen zu-

rückzuhalten. Der Kolben, welcher höchstens bis zu ½ seines Inh... mit dem Leinöl gefüllt sein darf, wird, nachdem einige kleine Sch... stückchen hineingebracht sind, über freiem Feuer erwärmt, welches sch... muss wieder entfernt werden können, sobald die Einwirkung zu h... wird. Wenn das Aufschäumen beginnt, bringt man durch das oben ... unten offene verticale Glasrohr ein kleines Stück Schwefel hinein, w... auf man es durch einen Kork sogleich wieder verschliesst, und fährt ... mit fort, indem man eine gleichmässige Einwirkung zu erhalten ... Ein dunkel rothbraunes Oel geht in die Vorlage über und gleichzeit... entweicht ein Strom von Schwefelwasserstoff, welcher an den A... in der zweiten Vorlage noch eine gewisse Menge Oel abgiebt. D... Hauptschwierigkeit bei dieser Operation besteht in der Regulirung de... Wärme. Wenn dieselbe nachlässt, so wird der Inhalt des Kolbens dick flüssig und steigt dann unvermeidlich über, eine zu hohe Temperat... aber bewirkt eine zu heftige Einwirkung, so dass dadurch ebenfall... Ueberschäumen leicht erfolgen kann. Drei Pfund Leinöl erfordern ... jene Destillation einen ganzen Tag. Wenn etwa die Hälfte davon ... gegangen ist, wird der Rückstand zähe, und dann springt das G... leicht.

Bei der Rectification des dunkel röthlichbraunen Destillats ge... durchsichtiges, farbloses, leicht bewegliches Oel von starkem, widr... Knoblauchgeruch über, zuletzt gemengt mit Margarinsäure, die aus ... letzten Portionen auskrystallisirt.

Jenes zuerst überdestillirende Oel ist leichter als Wasser, darin we-nig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Es beginnt bei 71 ... zu sieden, aber es gelingt nicht, durch wiederholte Rectification ein Pr-duct von constantem Siedepunkte daraus zu gewinnen, da dieser un-terbrochen steigt. Mit dem Siedepunkte variirt auch die Zusammen-setzung, wie nachstehende Zusammenstellung der Analysen von drei Por-tionen des Destillats mit jedesmal höherer Siedetemperatur ausweist.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	75,0 . .	78,8 . .	79,9
Wasserstoff . . .	12,2 . .	12,7 . .	12,7

Alle diese verschiedenen Oele, aus deren Gemenge das un... Schwefelodmyl besteht, enthalten Schwefel und erzeugen, mit rauche... Salpetersäure behandelt, Schwefelsäure. — Salpetersaures Silber ... bewirkt mit der alkoholischen Lösung derselben eine leichte Trüb... beim Kochen einen Niederschlag von Schwefelsilber. Ebenso ver... sich essigsaures Bleioxyd. Mit Sublimat- und Platinchloridlösung bi... es die folgenden Doppelverbindungen, deren Zusammensetzung me... fache Deutungen zulassen, wenn anders sie wirklich Verbindungen v... constanter Zusammensetzung sind.

Die Quecksilber-Verbindung, $(C_8H_8S_2 + 2\,HgCl) + (C_8H_8S_2 + Hg_2S)$, nach Anderson, scheidet sich beim Vermischen einer al-

holischen Auflösung des unreinen Schwefelodmyls mit Quecksilber-loridlösung als weisser Niederschlag aus. Auf dem Filter mit Aether r Entfernung des anhängenden Oels ausgewaschen und dann in kochen-m Alkohol gelöst, setzt sich die Verbindung beim Erkalten desselben als isses krystallinisches Pulver von Perlmutterglanz ab. Auch nach län-erem Auswaschen mit Aether verbreitet sie immer noch einen schwachen, kel erregenden Geruch, der besonders beim Erwärmen hervortritt. Sie st unlöslich in Wasser und Aether, und auch in siedendem Alkohol nur schwer löslich; in Benzol löst sie sich in ziemlicher Menge. Beim Er-hitzen zersetzt sie sich unter Entbindung eines eigenthümlichen, widrigen Geruchs. — Mit Kalilauge übergossen färbt sie sich gelb unter Aus-scheidung von Quecksilberoxyd. — Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch Wasser, welches die Quecksilberverbindung suspendirt enthält, so fällt schwarzes Schwefelquecksilber nieder, und bei nachheriger Destil-lation geht ein auf Wasser schwimmendes, farbloses Oel von eigenthüm-lichem Geruch (ähnlich dem, welchen gewisse Umbelliferen beim Zer-drücken zeigen) über, von welchem Anderson vermuthet, dass es das reine Schwefelodmyl sei.

Die **Platinverbindung**, $(C_8H_8S_2 + PtCl_2) + (C_8H_8S_2 + PtS)$ (Anderson), entsteht aus den leichter flüchtigen Destillationsproducten des unreinen Schwefelodmyls beim Vermischen mit weingeistiger Platin-chloridlösung und setzt sich nach einiger Zeit als schwefelgelber Nieder-schlag ab. Derselbe ist unlöslich in Wasser, und auch in Aether und Alkohol nur wenig löslich. Beim Erhitzen verhält sie sich der Queck-silberverbindung ähnlich.

Amylen.

Syn. Valeren. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{10} = (C_{10}H_9)H$. — Es ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein klares, farbloses Liqui-dum, von eigenthümlichem, wenig angenehmem, dem des Butylen ähn-lichem Geruch, in Wasser unlöslich, siedet bei 35° C. (Frankland) und hat in Gasform, nach Frankland's Beobachtung, 2,386 specif. Gewicht (berechnet : 2,426).

Das Amylen entsteht aus dem Amyloxydhydrat auf ähnliche Weise, wie das homologe Vinylwasserstoffgas aus dem Aethyloxydhydrat, näm-lich durch Erhitzen mit verschiedenen Substanzen, Schwefelsäure, Kiesel-fluorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Chlorzink, welche vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser, dem Amyloxydhydrat zwei Atome Wasser entziehen ($C_{10}H_{11}O.HO - 2HO = C_{10}H_{10}$). Am besten eignet sich dazu eine concentrirte, am Aräometer 70° zeigende Chlor-zinklösung. Letztere mischt sich in der Kälte nicht mit Amyloxydhy-drat; aber beim Erwärmen bilden sie eine homogene Flüssigkeit, welche bei ohngefähr 130° C. zu sieden beginnt, indem ein ölartiges, mit Was-ser nicht mischbares Liquidum übergeht. Dieses, für sich der Destilla-tion unterworfen, fängt schon bei 60° C. an zu sieden; die Siedetemperatur

steigt aber allmälig bis auf 300° C. Man fängt die flüchtigsten Pr...
welche vorzugsweise Amylen enthalten, gesondert auf, und wied...
die fractionirte Destillation, bis man jene Verbindung rein und von c...
stantem Siedepunkt erhält (Balard).

Eine andere bei der Darstellung des Amyls von Frankland ...
achtete Bildungsweise des Amylen findet sich schon S. 294 beschr...
(man vergleiche ferner S. 121 und 129).

In seinem Verhalten gegen wasserfreie oder stark rauchende Sch...
felsäure, sowie gegen Brom zeigt es mit den oben beschriebenen h...
logen Verbindungen grosse Aehnlichkeit. Von ersterer wird es l...
aufgelöst und durch nachherigen Zusatz von Wasser nicht wieder g...
fällt. —

Mit Brom vereinigt es sich, nach Cahours, direct zu Bromam...
len, $C_{10}H_{10}Br_2 = (C_{10}H_9)Br.HBr$, dessen Eigenschaften nicht w...
angegeben sind. Es wird von alkoholischer Kalilauge unter Bild...
von Chlorkalium und der Verbindung $(C_{10}H_9)Br$ zersetzt, ein schw...
leicht bewegliches und sehr flüchtiges Oel.

Mit dem Namen Paramylen hat Balard einen anderen K...
wasserstoff belegt, welcher gleiche Zusammensetzung wie das Am...
aber ein doppelt so hohes Atomgewicht besitzt. Seine Zusammensetz...
würde demnach durch die Formel $C_{20}H_{20}$ auszudrücken sein. Ma...
hält das Paramylen, wenn man den Theil des bei dem Erhitz...
Amyloxydhydrat und Chlorzink erhaltenen flüssigen Products, vo...
chem das flüchtigere Amylen abdestillirt ist, aufs Neue mit fri...
Chlorzink erhitzt, und das Destillat wiederholt in die Retorte auf ...
zurückgiesst. Auf der Salzlösung schwimmt dann zuletzt eine ...
Flüssigkeit, welche sich nicht mehr damit mischt, und die bei 1...
zu sieden beginnt, deren Siedetemperatur aber allmälig sich auf ... C.
erhöht. Der bei 160° C. siedende Theil dieses Gemisches ist das P...
mylen, ein farbloses, auf Wasser schwimmendes, damit nicht misch...
Liquidum von eigenthümlichem, aromatischem Geruch, dessen Dam...
dichte gleich 4,9 gefunden, also doppelt so gross, als die des Am...
ist. — Balard vermuthet, dass noch ein dritter Kohlenwasser...
$C_{40}H_{40}$, das Metamylen, in dem zwischen 160° und 300° C. sied...
Theile jenes Oels vorhanden sei, dessen Dampfdichte dann 9,8 betr...
müsste. Es ist ihm indess nicht gelungen, diesen Körper daraus rein
darzustellen.

Caproylen.

Syn. Oleen. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{12} = (C_{12}H_{11})H$.
Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, von penetrantem, ...
senikalischem Geruche, leichter als Wasser und kaum darin löslich; ...
Alkohol und Aether leicht löslich. Es siedet bei 55° C. und lässt si...
leicht entflammen. Seine Dampfdichte ist von Fremy gleich 2,875 ge...
funden (berechnet 2,70).

Wenn man Olivenöl nach und nach, so dass keine Erhitzung eintritt, mit dem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat vermischt, die dicke und zähe Masse nach 24 Stunden unter Abkühlung mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, und die sich obenauf abscheidende ölige, syrupartige Flüssigkeit, nachdem sie mit wenig Wasser abgewaschen ist, mit viel Wasser schüttelt, so löst sich Alles auf. Aber beim raschen Aufkochen erfolgt wieder Ausscheidung von fetten Säuren, welche Fremy Hydroleinsäure und Hydromargaritinsäure genannt hat. Erstere wird durch kalten Alkohol ausgezogen und daraus durch Wasser wieder gefällt.

Wird diese Hydroleinsäure für sich der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht Kohlensäure, und eine ölige Flüssigkeit geht in die Vorlage über, welche hauptsächlich aus einem Gemenge von Caproylen und Elaen besteht. Da beide einen sehr verschiedenen Siedepunkt haben, so lassen sie sich durch fractionirte Destillation leicht trennen. Um sie von einem schwerer flüchtigen beigemengten empyreumatischen Oele zu befreien, empfiehlt Fremy, das rohe, ölige Destillationsproduct für sich zu destilliren, bis die Siedetemperatur 130° C. erreicht hat, das Uebergegangene mit verdünnter Kalilauge zu schütteln, um etwas beigemengte flüchtige fette Säure zu entfernen, dann das Aufgelöste einige Tage über Chlorcalcium zu trocknen, und nun der fractionirten Destillation zu unterwerfen, wobei das flüchtigere Caproylen zuerst übergeht, das Elaen zuletzt bei 110° C. abdestillirt. — Wahrscheinlich erzeugen sich diese beiden Kohlenwasserstoffe, wie auch Fremy vermuthet, bei der trocknen Destillation der meisten Fette.

Ueber das chemische Verhalten des Caproylens ist nichts weiter bekannt, als dass es sich mit Chlor und einer flüssigen Verbindung vereinigt.

Asafötidaöl. Das unter diesem Namen bekannte schwefelhaltige Oel zeigt in seiner Zusammensetzung ohngefähr dieselbe Beziehung zu dem Caproylen, in welcher das Schwefelallyl zu dem Propylen steht. Nach den von Hlasiwetz angestellten Versuchen lässt sich jenes Oel als die Schwefelverbindung desselben Radicals, $C_{12}H_{11}$, betrachten, welches wir in dem Caproylen annehmen. Es möge daher hier eine Beschreibung des Asafötidaöls Platz finden, so weit unsere noch sehr mangelhafte Kenntniss desselben reicht.

Das durch Destillation des Stinkasandes mit Wasser aus Glasgefässen (Metallgefässe entziehen dem Oel Schwefel) gewonnene Asafötidaöl ist ein wechselndes Gemenge von einer höheren und niederen Schwefelungsstufe des Radicals $C_{12}H_{11}$. Ein gleich nach der Destillation analysirtes Product fand Hlasiwetz nach der Formel: $5(C_{12}H_{11}S_2) + 2(C_{12}H_{11}S)$ zusammengesetzt, ein anderes im Glaskolben destillirtes, ohne Kochen der Flüssigkeit bei 120° — 130° C. abgedunstetes Oel entsprach der Formel: $C_{12}H_{11}S_2 + 2C_{12}H_{11}S$. Es ist ein hellgelbes dünnflüssiges Liquidum von penetrantem Geruch, schmeckt anfangs milde,

hintennach kratzend, ist durch starke Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen, und röthet die Haut nicht, wie andere schwefelhaltige Oele. Es siedet ohngefähr zwischen 135° und 140° C., doch lässt sich die Siedetemperatur nicht genau bestimmen, da es beim Erhitzen und schon in der Kälte Schwefelwasserstoff ausgiebt.

Frisch bereitet ist das Oel neutral. Der Luft ausgesetzt nimmt es aber Sauerstoff daraus auf und reagirt dann sauer.

Ammoniak erzeugt damit Schwefelammonium. — Kalium bewirkt eine heftige Gasentwickelung unter Bildung von Schwefelkalium. — Silberoxyd im Ueberschuss damit geschüttelt, wird zum Theil in Schwefelsilber verwandelt. Bei 100° C. fängt das Gemisch unter Bildung von Wasser an zu kochen, und bei nachheriger Destillation mit Wasser geht nichts als unverändertes Asafötidaöl über. Aehnlich verhält es sich gegen frisch gefälltes Bleioxydhydrat. Das hernach abdestillirte schwefelhaltige Oel, welches aromatisch, lavendel- oder rosmarinartig riecht, ist nach Hlasiwetz nach der Formel: $C_{48}H_{44}S_9$ (?) zusammengesetzt. Dasselbe Oel erzeugt sich, wenn man das rohe Asafötidaöl auf bis 200° C. erhitzten Natronkalk fallen lässt. Gleichzeitig wird Schwefelwasserstoff frei, und der braune Rückstand enthält Propionsäure und Valeriansäure. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter starker Wärmeentwickelung zu Propionsäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Wird die alkoholische Lösung des Asafötidaöls mit Platinchloridlösung vermischt, so entstehen Niederschläge, deren Zusammensetzung je nach der Concentration der Flüssigkeit, nach der Dauer der Einwirkung und nach der Temperatur variiren. — Auch mit Quecksilberchlorid giebt es in kalter alkoholischer Lösung einen reichlichen, weissen flockigen Niederschlag, der sich später durch Schwefelquecksilber [illegible] grau färbt, weshalb man ihn gleich abfiltriren muss. Beim Verdampfen der heissen Lösungen entsteht ein widriger Knoblauchgeruch, und [illegible] säure wird frei. Kochender Alkohol nimmt aus dem Niederschlag eine geringe Menge eines beim Erkalten mit Seideglanz sich ausscheidenden Salzes auf, welches, nach Hlasiwetz, folgende Zusammensetzung haben soll: $(C_{12}H_{10}S_2 + 5\,HgS) + (C_{12}H_{10}Cl_2 + HgCl)$. Die in Alkohol unlösliche Verbindung, ein graulich weisses Pulver, soll eine noch [illegible] wahrscheinlichere Zusammensetzung haben. Diese Quecksilberverbindungen, mit Schwefelcyankalium zusammengerieben, entbinden sofort einen starken Senfölgeruch, und beim Destilliren geht ein Oel über, welches alle Eigenschaften des Senföls besitzt. Hiernach erscheint das Asafötidaöl zu den Allylverbindungen in naher Beziehung zu stehen, möglich dass es ein Schwefelallyl enthaltendes Gemenge verschiedener anderer Schwefelverbindungen ist.

Caprylen.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{16} = (C_{16}H_{15})H$. — Es ist ein [illegible] bewegliches, auf Wasser schwimmendes Liquidum, von 0,708 spec. [illegible]

Gewichte, welches bei ohngefähr 106°C. (Cahours), bei 125°C. (Bouis) siedet, und mit leuchtender Flamme brennt. Seine Dampfdichte ist übereinstimmend von Cahours und Bouis gleich 3,9 gefunden (berechnet 3,86).

Das Caprylen bildet sich neben anderen isomeren Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen von Capryloxydhydrat mit geschmolzenem Chlorzink (s. S. 331), sowie durch Erwärmen jenes Alkohols mit Schwefelsäurehydrat (Bouis). Es entsteht ferner, gemengt mit anderen schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffen, durch Glühen einer innigen Mischung von Pelargonsäure oder auch Oenanthylsäure, Palmitinsäure u. a. mit dem vierfachen Gewicht fein gepulverten Natron-Kalks (Cahours).

Durch Behandlung mit Brom verwandelt sich das Caprylen in eine schwere ölartige Flüssigkeit von der Zusammensetzung: $C_{16} H_{16} Br_2$ = $C_{16} H_{15} Br . H Cl$, Bromcaprylen.

Elaen.

Zusammensetzung: $C_{18} H_{18}$ = $(C_{18} H_{17}) H$. — Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits S. 391 beim Caproylen, mit dem es gemengt bei der Destillation von Hydroleinsäure entsteht, beschrieben. Nachdem das leichter flüchtige Caproylen durch anhaltendes Erhitzen der Mischung auf 100° C. entfernt, und das zurückbleibende Elaen wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen ist, hat man es zur Reinigung von etwas beigemengtem empyreumatischen Oele über Kalihydrat zu destilliren.

Es ist eine farblose, ölartige, auf Wasser schwimmende, darin unlösliche, aber in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von penetrantem, dem des Caproylens etwas ähnlichem Geruche; siedet, nach Fremy, bei 110° C. (diese Siedetemperatur erscheint zu niedrig, da die des Caproylens 106° C. oder, nach Bouis, gar 125° C. sein soll). Seine Dampfdichte ist gleich 4,071 gefunden (berechnet 4,156). — Concentrirte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung darauf. — Mit Chlor verbindet es sich in der Kälte zu einer schweren, farblosen Flüssigkeit von angenehmem, anisartigem Geruche, von der Zusammensetzung: $C_{18} H_{17} Cl . H Cl$, welche mit grüner, leuchtender Flamme brennt.

Ceten.

Zusammensetzung: $C_{32} H_{32}$ = $(C_{32} H_{31}) H$. — Es ist ein farb- und geruchloses, ölartiges Liquidum, welches auf Papier einen nicht verschwindenden Fettfleck hervorbringt, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 275° C., brennt mit weisser, stark leuchtender Flamme. Seine Dampfdichte ist gleich 8,007 (Dumas) gefunden (berechnet 7,74).

Man erhält das Ceten, nach Dumas und Péligot, durch Destillation einer Mischung von Cetyloxydhydrat (Aethal) mit wasserfreier Phosphorsäure, welche demselben 2 At. Wasser entzieht. Da das De-

stillat leicht kleine Beimengungen von unverändertem Aethal enthält, so ist es rathsam, dasselbe noch einmal mit neuer Phosphorsäure zu destilliren.

Ceroten.

Zusammensetzung: $C_{54}H_{54} = (C_{54}H_{53})H$. — Es ist ein fester krystallinischer Körper, dem Paraffin sehr ähnlich, in Aether und Benzol löslich, schmilzt bei 58° C. Es lässt sich zwar destilliren, erleidet jedoch durch wiederholte Destillation eine Veränderung, indem es sich in ein Gemenge isomerer flüssiger Kohlenwasserstoffe verwandelt, deren Siedetemperaturen zwischen 75° C. und 260° C. liegen.

Das Ceroten bildet sich, nach Brodie, durch blosse Destillation des chinesischen Wachses, der Hauptsache nach cerotinsaures Cerotyloxyd $C_{54}H_{55}O . C_{54}H_{53}O_3$. Zuerst geht Cerotinsäure über, und hernach Ceroten: $C_{54}H_{55}O . C_{54}H_{53}O_3 = HO . C_{54}H_{53}O_3 + C_{54}H_{54}$. Aus diesem Gemisch lässt sich die Cerotinsäure durch Kochen mit Kalilauge ausziehen. Das ungelöst bleibende Ceroten wird dann wiederholt mit Wasser ausgekocht, darauf durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängenden Oelen befreit und aus einem Gemenge von Benzol und Aether, zuletzt aus blossem Aether umkrystallisirt.

Durch Einwirkung von Chlorgas, namentlich von feuchtem, auf im Wasserbade flüssig erhaltenes Ceroten bildet sich Salzsäure. Es verliert dabei sein wachsartiges Aussehen, und wird in dem Maasse härter, als es mehr Chlor aufnimmt. Nach mehreren Wochen hat es sich in ein gelbes Harz verwandelt. In verschiedenen Stadien dieser Zersetzung analysirte Producte ergaben folgende Zusammensetzungen: $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{..}\\Cl_{..}\end{matrix}\right.$; $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{33}\\Cl_{21}\end{matrix}\right\}$; $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{32}\\Cl_{22}\end{matrix}\right\}$.

Melen.

Zusammensetzung: $C_{60}H_{60} = (C_{60}H_{59})H$. — Dieser Kohlenwasserstoff ist ebenfalls fest und krystallinisch; in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 62° C.

Das Melen entsteht durch trockne Destillation des Bienenwachses oder des daraus rein dargestellten Myricins (palmitinsaures Melyloxyd) (Brodie), wobei es zugleich mit Palmitinsäurehydrat übergeht: $C_{60}H_{61}O . C_{34}H_{33}O_3 = HO . C_{34}H_{33}O_3 + C_{60}H_{60}$. Das Destillat wird mit Wasser ausgekocht, dann mit Kalilauge verseift, um die Palmitinsäure zu lösen, darauf der nach dem Erkalten obenauf schwimmende feste Kohlenwasserstoff abgenommen, zwischen Fliesspapier gepresst und geschmolzen. Das aus reinem palmitinsauren Melyloxyd so dargestellte Melen schmilzt bei 56° C., das aus unreinem erhaltene schon bei 50° C. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether steigt der Schmelzpunkt

60° C.; das Product ist aber auch dann noch nicht ganz rein; es enthält noch eine kleine Menge einer sauerstoffhaltigen Substanz, welche sich durch Rectificiren über Kalihydrat zerstören lässt. Das nun erhaltene Destillat, durch Pressen zwischen Papier noch einmal von beigemengtem Oel getrennt, und aus Aether umkrystallisirt, schmilzt bei 62° C. und ist reines Melen.

Salpetersäure von 1,25 wirkt weder in der Kälte, noch beim Kochen darauf ein. Auch concentrirte Schwefelsäure lässt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim gelinden Erwärmen färbt es sich anfangs braun und zuletzt erfolgt Verkohlung, unter Bildung von schwefliger Säure, wobei ein kleiner Theil unverändert sublimirt.

Das Melen hat grosse Aehnlichkeit mit dem Paraffin von Reichenbach und ist auch früher mit demselben für identisch gehalten. Beide Verbindungen haben jedoch einen so verschiedenen Schmelzpunkt (das Paraffin schmilzt bei 43,5° C.), dass sie als wirklich verschiedene Substanzen angesehen werden müssen.

Phenyl.

Das Phenyl, $C_{12}H_5$, bildet das Anfangsglied einer neuen Reihe homologer organischer Radicale, welche sich von den obigen auf den ersten Blick schon dadurch unterscheiden, dass darin die Zahl der Kohlenstoffatome die der Wasserstoffatome bedeutend überwiegt. Diese Classe von Radicalen, von denen übrigens noch keins isolirt ist, schliesst sich, was den chemischen Charakter ihrer Verbindungen betrifft, insofern an die Homologe des Wasserstoffs, Methyl, Aethyl u. s. w. an, als sie, wie diese, Alkohole bilden. Jedoch unterscheiden sich diese Alkohole, z. B. das Phenyloxydhydrat, dadurch wieder von den Alkoholen der Methylreihe, dass sie viel leichter den Austausch des Hydratwassers gegen andere stärkere Basen gestatten, als die letzteren, wodurch dann Salze entstehen, in denen das organische Oxyd die Säure ist. In demselben Maasse lassen sich die Alkohole der Phenylreihe schwieriger ätherificiren, d. h. in solche salzartige Verbindungen überführen, welche das organische Oxyd als Basis enthalten. — Das Phenyloxydhydrat unterscheidet sich ferner noch dadurch von den gewöhnlichen Alkoholen, dass es, wenn man aus den angestellten Versuchen diesen Schluss ziehen darf, sich nicht in eine Säure verwandeln lässt, die zu ihm in der nämlichen Beziehung stände, wie die Essigsäure zum Aethyloxydhydrat oder die Valeriansäure zum Amyloxydhydrat.

Der Name Phenyl ist abgeleitet von dem griechischen φαίνειν (leuchten), wahrscheinlich deshalb, weil das Phenyloxydhydrat und andere Phenylverbindungen in den flüssigen Nebenproducten der Leuchtgasfabrikation vorkommen.

Phenyloxydhydrat.

Syn. Phenylsäure, phenylige Säure, Phenol, Phenolsäure, Phensäure, Carbolsäure, Spirol, Salycon.

Zusammensetzung: $HO.C_{12}H_5O$. — Es wurde zuerst von Runge 1834 als schwache Säure erkannt und unter dem Namen Carbolsäure beschrieben, aber erst von Laurent 1840 ganz rein dargestellt und genauer untersucht.

Das reine Phenyloxydhydrat ist bei mittlerer Temperatur ein fester farbloser Körper, und krystallisirt leicht in langen Prismen des rhombischen und zweigliedrigen Systems. Diese Krystalle schmelzen schon bei 34° C. zu einer klaren Flüssigkeit, die erst bei + 15° C. wieder erstarrt. Ohne im Wasser sehr löslich zu sein, zieht doch das feste Phenyloxydhydrat sehr begierig Wasserdämpfe aus der Luft an und zerfliesst damit. Die geringste Menge Feuchtigkeit (auch Alkohol und Aetherdampf) bewirkt, dass das damit liquid gewordene Phenyloxydhydrat noch bei 0° C. flüssig bleibt. Daher kommt es, dass die reine krystallisirte Substanz in einem Gefässe, welches häufig geöffnet wird, schmilzt, und dann zuletzt nicht wieder erstarrt. Das geschmolzene Phenyloxydhydrat ist ein klares farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von eigenthümlichem, dem Bibergeil ähnlichem Kreosotgeruche, und brennend ätzendem Geschmack, in Wasser wenig löslich (es soll das 20fache Wasser von + 20° C. zur Auflösung bedürfen) mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar und auch in Essigsäure ziemlich löslich. Sein specif. Gewicht beträgt bei 18° C. 1,065; seine Dampfdichte ist noch nicht ermittelt. Es siedet bei 188° C. und lässt sich unverändert destilliren, röthet nicht Lackmus, erzeugt auf Papier einen an der Luft wieder verschwindenden Fettfleck. Nachdem man es bis auf eine gewisse Temperatur erhitzt hat, lässt es sich entzünden und brennt dann mit russender Flamme. Es ist für Pflanzen und Thiere ein starkes Gift; in verdünnte wässerige Lösung eingetauchte Pflanzen verwelken schnell, und wenige Tropfen genügen, um einen Hund zu tödten (Wöhler und Frerichs).

Das Phenyloxydhydrat findet sich in reichlicher Menge in dem bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen als Nebenproduct sich bildenden Theeröl, aus dem es sich auch am leichtesten in grösserer Quantität darstellen lässt. Man erhält es ferner vollkommen rein aus der Salicylsäure, wenn man die Dämpfe derselben durch eine schwach glühende Röhre treibt, oder durch Destillation derselben mit Aetzkalk, wobei dieselbe geradeauf in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat zerfällt: $HO.C_{14}H_5O_5 = (HO.C_{12}H_5O) + 2CO_2$. — Es bildet sich ausserdem noch bei einer Menge von anderen Processen, durch trockne Destillation des Benzoënharzes, des gelben Harzes von Botanybay, der Chinasäure, Moringerbsäure, durch Erhitzen einer Mischung von 2 Thln. Salicin und 1 Thl. Aetzkalk, aus Pelosin durch Destillation mit Chromsäure; neben anderen Producten auch, wenn man Essigsäure- oder Alkoholdampf

urch eine glühende Röhre treibt. In theoretischer Hinsicht interessant und bemerkenswerth ist die von Hunt und von Hofmann beobachtete Bildung des Phenyloxydhydrats aus Anilin (Phenylamin) durch salpetrige Säure, welche erfolgt, wenn man eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Anilin mit salpetrigsaurem Kali versetzt: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N.Cl + KO.NO_3 = HO.C_{12}H_5O + KCl + 2HO + 2N$.

Auch in dem Thierkörper hat man das Phenyloxydhydrat beobachtet, in kleiner Menge im Harn der Menschen, Kühe und Pferde, und wahrscheinlich verdankt ihm das Castoreum seinen Geruch.

Das Phenyloxydhydrat hat in manchen seiner Eigenschaften, namentlich auch hinsichtlich seiner antiseptischen Wirkungen grosse Aehnlichkeit mit dem von Reichenbach aus dem Buchenholztheer abgeschiedenen Kreosot und ist deshalb von vielen Chemikern damit für identisch gehalten. v. Gorup-Besanez hat indess neuerdings durch eine Reihe von Beobachtungen ausser Zweifel gestellt, dass beide ganz verschiedene Verbindungen sind. — Es verdient bemerkt zu werden, dass das, was unter dem Namen Kreosot in den Handel kommt, nur selten wirkliches (aus Buchenholztheer gewonnenes) Kreosot ist, sondern meist aus Phenyloxydhydrat besteht.

Die ausgedehnte Anwendung, welche das Phenyloxydhydrat zur Conservirung vegetabilischer und animalischer Stoffe, sowie auch zur Bereitung der als Farbestoffe dienenden pikrinsauren Salze findet, hat eine fabrikmässige Darstellung desselben hervorgerufen. Die Darstellung kann, nach Laurent, auf folgende Weise geschehen. Der Theil des rohen Steinkohlentheeröls, welcher bei der Destillation zwischen 150° und 200° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen und mit einer gesättigten Lösung von Kalihydrat und ausserdem noch mit gepulvertem festen Kalihydrat versetzt, womit das Phenyloxydhydrat zu einer weissen, teigartigen, krystallinischen Masse gesteht. Diese Verbindung von Phenyloxyd mit Kali bleibt auf nachherigen Zusatz von Wasser gelöst, während die übrigen Beimengungen desselben sich ölartig abscheiden. Nachdem man dieses Oel von der wässerigen Salzlösung getrennt hat, wird letztere mit Salzsäure versetzt, die nun das Phenyloxyd aus der Verbindung mit Kali als ölartiges Phenyloxydhydrat abscheidet. Dasselbe wird abgenommen, mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Setzt man dieses Product einer Temperatur von — 10° C. aus, so krystallisirt reines Phenyloxydhydrat aus, von dem man das flüssig Gebliebene durch Umkehren der Flasche in trockner Luft ablaufen lässt*).

Das Phenyloxydhydrat löst Jod mit rothbrauner Farbe, ohne je-

*) Vollkommen reines krystallisirtes Phenyloxydhydrat erhält man zu mässigem Preise aus der chemischen Fabrik der Herrn Oehler in Offenbach bei Frankfurt a. M.

doch dadurch zersetzt zu werden. Auch Schwefel löst sich darin; w
es damit gekocht, so entweicht Schwefelwasserstoff, und beim nach
gen Erkalten erhält man eine feste weisse Krystallmasse. Es ist
ein Lösungsmittel für Colophonium, Copal und mehrere andere H
— Eiweiss wird selbst in sehr verdünnter Lösung von Phenylox
drat coagulirt. Ein Ueberschuss von Eiweiss löst das Coagulum w
auf. Auch Leimlösung wird davon in weissen Flocken gefällt, tr
ner Leim quillt darin zu einer weissen, zähen, klebrigen Masse auf,
an der Luft austrocknet, beim Erwärmen zu einer fadenziehenden Su
stanz schmilzt, und in Wasser unlöslich ist.

Um das Phenyloxydhydrat in kleinen Mengen zu entdecken, ist
charakteristische Reaction vorgeschlagen einen Fichtenspan in die wä
serige Lösung desselben zu tauchen und hernach mit verdünnter Sal
säure zu befeuchten. Der Span färbt sich dann nach dem Trockn
in etwa einer halben Stunde schön blau, und diese Farbe wird dur
Chlor nicht zerstört. Nach Wagner soll indess manches Fichtenh
schon durch blosses Eintauchen in die Salzsäure allein nach dem Tr
nen die blaue Farbe annehmen. Man muss daher solches Holz anw
den, welches nach vorausgegangener sorgfältig angestellter Beobach
jene Farbenveränderung durch die Salzsäure allein nicht erleidet. E
anderes Erkennungsmittel für die Gegenwart kleiner Mengen von P
nyloxydhydrat ist die violett-blaue Färbung, welche dasselbe durch
satz einer Eisenchloridlösung annimmt. Uebrigens bleibt in den mei
Fällen der intensive Geruch des Phenyloxydhydrats die einfachste R
tion auf diesen Körper.

Verwandlungen des Phenyloxydhydrats. Die meisten Ox
dationsmittel wirken energisch darauf ein, doch sind die dabei entst
den Producte im Allgemeinen noch wenig untersucht. In den mei
Fällen bilden sich harzartige Substanzen, aus denen es zum Theil n
gelungen ist, bestimmte chemische Verbindungen abzuscheiden. Ei
sorgfältige Untersuchung der verschiedenen Oxydationsproducte d
vielleicht zur Auffindung der noch unbekannten Säure $HO \cdot C_{12}H$
führen, die zum Phenyloxydhydrat in derselben Beziehung stehen w
wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol.

Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden von Phenyloxyd
drat zu Metall reducirt. — Bleisuperoxyd oxydirt es unter Wä
entwickelung und färbt es dabei dunkler. Lässt man es tropfenwe
auf Bleisuperoxyd fallen, so erfolgt ein schwaches Zischen. Beim na
herigen Erwärmen der Masse mit Wasser erhält man eine gelbbraun
Bleioxyd enthaltende Substanz. — In Essigsäure gelöstes Phenyloxyd-
hydrat wird auf Zusatz von Bleisuperoxyd mit Heftigkeit zersetzt.

Durch Chromsäure wird es augenblicklich lebhaft oxydirt u
färbt sich damit schwarz.

Concentrirte Salpetersäure, tropfenweise zu Phenyloxydhydrat
gesetzt, bewirkt ein heftiges Zischen, und unter Entwickelung von

petrigsauren Dämpfen entstehen neben einem braunen Harze von unbekannter Natur und Oxalsäure, zwei Untersalpetersäure enthaltende Oxydationsproducte desselben, die Dinitro- und Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure, s. unten).

Chlorsaures Kali und Salzsäure üben auch eine sehr lebhafte Einwirkung darauf aus; wenn man Phenyloxydhydrat mit starker Salzsäure übergiesst und unter gelindem Erwärmen gepulvertes chlorsaures Kali nach und nach einträgt, so verdickt sich jenes unter reichlicher Entbindung von Chlor und einer äusserst widrig riechenden, flüchtigen Substanz, zuerst zu einer rothbraunen halbkrystallinischen Masse, welche Trichlorphenylsäure enthält, und zuletzt verwandelt es sich in eine hellgelbe feste Verbindung, das Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$.

Chlorgas in Phenyloxydhydrat geleitet, erzeugt eine reichliche Menge Salzsäuredämpfe und je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte, Dichlorphenylsäure, Trichlorphenylsäure und Perchlorphenylsäure (s. unten). — Aehnlich verhält es sich gegen Brom, doch ist auf diesem Wege von den bromhaltigen Substitutionsproducten nur die Tribromphenylsäure dargestellt worden.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenyloxydhydrat schon in der Kälte unter gelinder Wärmeentwickelung leicht auf, und lässt es grösstentheils und unverändert wieder fallen, wenn man die Mischung sogleich mit Wasser versetzt. Aber nach längerem, etwa 24stündigem Stehen jener Auflösung lässt sie sich gleichförmig mit Wasser mischen, und die Lösung enthält dann die Phenyloxydschwefelsäure, $HO.SO_3 + C_{12}H_5O.SO_3$.

Wird Phenyloxydhydrat mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so erfolgt eine tiefer eingreifende Zersetzung. Unter Entbindung von schwefliger Säure färbt sich die Masse braun. — Geschmolzene Phosphorsäure wirkt nicht darauf ein. Das Phenyloxydhydrat lässt sich unverändert davon abdestilliren. Wie es sich gegen wasserfreie Phosphorsäure verhält, ist nicht bekannt. Möglicher Weise erzeugt diese daraus durch Wasserentziehung den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_4$.

Phosphorperchlorid wirkt auf das Phenyloxydhydrat eben so wie auf die anderen Alkohole ein, indem es damit Phenylchlorür und zugleich auch phosphorsaures Phenyloxyd bildet.

Kalium und Natrium zersetzen es in der Kälte nur langsam; beim Erwärmen tritt eine lebhafte Wasserstoffgasentwickelung ein, und es bildet sich im Wasser lösliches Phenyloxyd-Kali. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Phenyloxydhydrat mit Kalihydrat erwärmt (s. unten phenylsaures Kali). Wässeriges Ammoniak löst das Phenyloxydhydrat nicht auf, aber trocknes Ammoniakgas wird davon unter Wärmeentwickelung absorbirt, unter Bildung von phenylsaurem Ammoniumoxyd. Wird dieses Product in einem Strom von trockner Kohlensäure anhaltend erhitzt, oder erwärmt man mit festem kohlensauren Ammoniak

versetztes Phenyloxydhydrat längere Zeit, so nimmt die Flüssigkeit intensiv indigblaue Farbe an.

Leitet man den Dampf von Phenyloxydhydrat durch eine gl[illegible] Röhre, so erfolgt nur eine sehr partielle Zersetzung unter Bild[illegible] Naphtalin.

Phenyloxyd.

Das Phenyloxyd ist mit Sicherheit noch nicht bekannt. Wie [illegible] scheint, bildet es sich durch Behandlung von phenylsaurem Natron [illegible] Phenylchlorid. Ueber seinen chemischen Charakter geben in[illegible] verschiedenen Verbindungen desselben Aufschluss, welche sich d[illegible] aus dem Phenyloxydhydrat darstellen lassen. In diesen salzartigen Ver- bindungen sehen wir dasselbe nämlich bald als Base, bald als Säure [illegible] giren, und man pflegt es deshalb, je nachdem es Basis oder Säure ist, bald Phenyloxyd, bald Phenylsäure zu nennen. In beiden Fällen [illegible] seine Affinitäten gering. Diese nehmen zu, und zwar tritt der el[illegible] negative Charakter desselben stärker hervor, wenn das substitution[illegible] Phenylradical ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Chlor, [illegible] oder Untersalpetersäure ausgetauscht hat. Die Dichlor- und die [illegible] trophenylsäure treiben die Phenylsäure mit Leichtigkeit aus ihren Sa[illegible] aus und sind selbst nicht mehr fähig, sich sowie die Phenylsäure (P[illegible] oxydhydrat) mit stärkeren Säuren zu salzartigen Verbindungen z[illegible] einigen.

Phenyloxydschwefelsäure.

Das schwefelsaure Phenyloxyd ist noch nicht dargestellt. [illegible] kennen bis jetzt nur die der Aethyloxydschwefelsäure correspondir[illegible] Doppelverbindung desselben mit anderen schwefelsauren Salzen. [illegible] Phenyloxydschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO.SO_3 + C_{12}H_5O.SO_3$. — Diese [illegible] entsteht, nach Laurent, durch directe Vereinigung von Phenyl[illegible] drat mit concentrirter Schwefelsäure. Beide vermischen sich un[illegible] linder Wärmeentwickelung zu einem sauren homogenen Liquidum, [illegible] ches, wenn man es 24 Stunden sich selbst überlässt, nachher dur[illegible] ser nicht mehr getrübt wird. Durch Neutralisation der mit Wasser [illegible] verdünnten Säure, nun ein Gemenge von Phenyloxydschwefelsäure [illegible] freier Schwefelsäure, mit kohlensaurem Baryt erhält man das Bar[illegible] der Phenyloxydschwefelsäure in Lösung, welches beim Verdamp[illegible] abfiltrirten Flüssigkeit als krystallinische Masse hinterbleibt. Zur [illegible] teren Reinigung löst man dasselbe in kochendem Alkohol. Die[illegible] sung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei, welcher [illegible] ein Filter gebracht und mit kaltem Alkohol ausgewaschen wird. [illegible] Salz wird darauf wieder in Wasser gelöst, der Baryt durch ver[illegible] Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt genau ausgefällt und die [illegible] trirte saure Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdampft.

Phenyloxydschwefelsäure bleibt dann zuletzt als farbloser saurer Syrup zurück. Sie ist im freien Zustande noch wenig untersucht. Durch Kochen mit Salpetersäure soll sie sich in freie Schwefelsäure und Trinitrophenylsäure verwandeln. Wie es scheint, bildet sie mit den Metalloxyden, ähnlich wie die Aetherschwefelsäure, im Wasser lösliche Salze. Bis jetzt sind nur das Ammoniak- und Barytsalz derselben bekannt.

Das phenyloxydschwefelsaure Ammoniumoxyd: $H_4NO.SO_3 + C_{12}H_5O.SO_3 + HO$, durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak oder aus dem Barytsalze durch doppelte Zersetzung mit schwefelsaurem Ammoniak dargestellt, krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in kleinen Schüppchen. Salpetersäure erzeugt daraus beim Kochen Schwefelsäure und Trinitrophenylsäure.

Der phenyloxydschwefelsaure Baryt, $BaO.SO_3 + C_{12}H_5O.SO_3 + 3HO$, dessen Darstellung bereits vorhin beschrieben ist, bildet warzenförmig gruppirte Krystalle mit 3 At. Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 100° C. fortgeht.

Phosphorsaures Phenyloxyd.

Zusammensetzung: $3C_{12}H_5O.PO_5$. — Diese Aetherart bildet sich, nach Scrugham, neben Phenylchlorür durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf reines Phenyloxydhydrat. Trägt man den Chlorphosphor in kleinen Portionen in Phenyloxydhydrat ein, so erfolgt eine lebhafte Wärmeentwickelung und Bildung von salzsauren Dämpfen. Wenn hernach bei erneuertem Zusatz keine Reaction mehr wahrnehmbar ist, so muss man dieselbe durch Wärme unterstützen, bis ohngefähr 4 Thle. Phenyloxydhydrat mit 3 Thln. fünffach Chlorphosphor vermischt sind. Wenn man nun das ölartige Product destillirt, so geht zuerst Phenylchlorür über, und später bei einer Temperatur, die höher liegt, als ein Quecksilberthermometer anzeigt, destillirt das phosphorsaure Phenyloxyd als ein schweres Oel ab, welches, gesondert aufgefangen, in der Kälte erstarrt, und zwar in sehr schönen gelblichen, das Licht stark brechenden Krystallen anschiesst. Durch kalte wässerige Kalilauge wird es nicht verändert, aber beim Erhitzen löst es sich darin unter Zersetzung auf. — Mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali erhitzt, verwandelt es sich in essigsaures Phenyloxyd, ein in Wasser unlösliches, bei 190° C. siedendes ätherisches Oel. — Wird das phosphorsaure Phenyloxyd mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so entweicht salpetrige Säure, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann ein schweres gelbes Oel aus, welches später erstarrt, wahrscheinlich Nitrophenyloxydphosphorsäure. Dasselbe ist in Kali löslich und bildet damit ein schön krystallisirendes Salz.

Ausser den bereits erwähnten Sauerstoffsalzen des Phenyloxyds sind noch das benzoësaure und cuminsaure Phenyloxyd dargestellt, welche später bei den betreffenden Säuren beschrieben werden.

Phenylsaure Salze.

Phenylsaures Kali, wahrscheinlich $KO.C_{12}H_5O$, krystallisirt aus der warmen concentrirten Lösung in feinen weissen Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Es entsteht durch Auflösen von geschmolzenem Kalihydrat in Phenyloxydhydrat, oder wenn man Kalium damit gelinde erwärmt, welches letztere sich unter Wasserstoffgasentwickelung auflöst. Kohlensaures Kali wird nicht von Phenylsäure zersetzt. Ueberhaupt ist die Verwandtschaft derselben zum Kali gering, so dass nicht bloss das trockne Salz beim Erhitzen, sondern auch seine Lösung beim Kochen Phenyloxydhydrat in Menge ausgiebt.

Das Natronsalz entsteht auf gleiche Weise, wie das vorige. Es scheint es nicht zu krystallisiren.

Phenylsaures Ammoniumoxyd: wahrscheinlich $H_4NO.C_{12}H_5O$. Phenylsäure wird von wässerigem Ammoniak nicht gelöst, noch überhaupt davon verändert. Aber sie absorbirt trocknes Ammoniakgas unter Freiwerden von Wärme und verwandelt sich damit in ein weisses, sublimirbares Salz, phenylsaures Ammoniumoxyd, welches sich in Wasser und Alkohol löst. Durch längeres Erhitzen der alkoholischen Lösung in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 300° C. verwandelt es sich partiell in Phenylamin, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, und Wasser.

Phenylsaurer Baryt, $BaO.C_{12}H_5O + 2HO$, scheidet sich in krystallinischen Krusten ab, wenn man die Lösung, welche durch Kochen von Barytwasser mit etwas überschüssigem Phenyloxydhydrat entsteht, im Vacuum verdampft. Bei der trocknen Destillation verliert das Salz zuerst Wasser und nachher geht ein Oel von anfangs süsslichem, hernach brennendem Geschmack über, welches grösstentheils aus Phenyloxydhydrat besteht.

Phenylsaurer Kalk. Durch Kochen von Kalkmilch mit überschüssigem Phenyloxydhydrat und Eindampfen der wässerigen Lösung im Vacuum erhält man wahrscheinlich das neutrale Kalksalz: $CaO.C_{12}H_5O$, welches im Wasser sehr leicht löslich ist. Dasselbe wird aber durch die Kohlensäure der Luft unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk zersetzt.

Ein ebenfalls in Wasser lösliches, basisches Salz, $2(CaO.C_{12}H_5O) + CaO.HO$ (?), entsteht auf gleiche Weise durch Behandlung des Phenyloxydhydrats mit überschüssiger Kalkmilch. Wird die Lösung desselben mit Wasser gekocht, so geht Phenyloxydhydrat fort und zugleich scheidet sich ein noch basischeres Salz ab. Dieselbe Zersetzung bewirkt Alkohol, wenn man die concentrirte wässerige Lösung desselben damit versetzt.

Phenylsaures Bleioxyd. Durch Kochen von Phenylsäure mit Bleioxyd und Wasser erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, welche

auf Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol zu einer weissen, festen Masse erstarrt, und vielleicht das neutrale Salz ist. — Ein basisches Salz, $2(PbO.C_{12}H_5O) + PbO.HO$, entsteht durch Fällung einer wässerigen Lösung von Phenyloxydhydrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd; es bildet einen weissen käsigen Niederschlag, welcher getrocknet sich bei 130° C. gelb färbt und etwa bei 200° C. schmilzt.

Den obigen Salzen der Phenylsäure mit metallischer Basis schliessen sich die salzartigen Verbindungen desselben mit den Oxyden der Aetherradicale an. Dieselben sind durchaus analog den früher beschriebenen Doppeläthern, dem Aethyloxyd-Methyloxyd, Amyloxyd-Aethyloxyd u. a. Eben so wenig wie diese lassen sich das Phenyloxyd-Methyloxyd, Phenyloxyd-Aethyloxyd und Phenyloxyd-Amyloxyd direct aus ihren näheren Bestandtheilen zusammensetzen, und man darf wohl mit einigem Grund annehmen, dass diese nur sehr geringe Verwandtschaft zu einander besitzen. Dem scheint bei oberflächlicher Betrachtung freilich die Thatsache zu widersprechen, dass jene Doppeläther, nachdem ihre Bildung einmal erfolgt ist, sich durch eine ungemeine Stabilität auszeichnen, da es verhältnissmässig schwierig gelingt, sie in ihre näheren Bestandtheile wieder zu zerlegen. Ein Punkt darf indess hierbei nicht übersehen werden, nämlich, dass die grössere oder geringere Zersetzbarkeit einer chemischen Verbindung weniger von der Stärke der Verwandtschaft abhängig ist, welche ihre Bestandtheile zu einander haben, als von dem Grade der Affinität, welche letztere überhaupt zu den Stoffen besitzen, die wir darauf einwirken lassen. Aus dem kohlensauren Aethyloxyd wird die Kohlensäure gewiss nur deshalb nicht von der Schwefelsäure ausgetrieben, weil diese zu ihrem Hydratwasser viel grössere Affinitäten hat, als zum Aethyloxyd. Die stärkere Verwandtschaft der Kohlensäure dagegen zu den Alkalien bewirkt die Zersetzung desselben, durch alkoholische Kalilauge, in kohlensaures Kali und Aethyloxydhydrat.

Wenn wir nun beobachten, dass z. B. das Amyloxyd-Aethyloxyd trotz der gewiss sehr geringen Verwandtschaft seiner beiden Glieder zu einander, weder von starken Säuren noch von starken Basen zerlegt wird, so hat dies offenbar seinen Grund darin, dass weder das Amyloxyd noch das Aethyloxyd zu diesen Agentien besondere Affinitäten besitzt. Aehnlich verhalten sich nun die Verbindungen des Phenyloxyds mit den Oxyden der Aetherradicale. Obgleich das Phenyloxyd im höheren Grade als z. B. das Amyloxyd oder Aethyloxyd den Charakter einer Säure hat, so scheint doch das phenylsaure (Phenyloxyd-) Methyloxyd der Einwirkung der Alkalien sehr hartnäckig zu widerstehen. Ob es überhaupt möglich ist, aus dem phenylsauren Methyloxyd durch Kali phenylsaures Kali abzuscheiden, ist erst noch durch besondere Versuche festzustellen. In dieser Beziehung ganz interessant ist die Wahrneh-

mung, dass das dem phenylsauren Methyloxyd analoge Substitutionsproduct, nämlich das trinitrophenylsaure Methyloxyd, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ziemlich leicht in trinitrophenylsaures Kali und Methyloxydhydrat (oder Aethyloxyd-Methyloxyd) zerlegt wird, offenbar weil die Trinitrophenylsäure zu den Basen viel stärkere Affinität hat als die Phenylsäure.

Phenylsaures Methyloxyd. Syn. Anisol; Dracol. — Diese Verbindung ist als Zersetzungsproduct der Anisylsäure schon länger bekannt, aber erst 1851 hat Cahours ihre rationelle Zusammensetzung festgestellt.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . C_{12}H_5O$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht beträgt 0,991 bei 15° C. Es siedet bei 152° C. und lässt sich unverändert destilliren.

Das phenylsaure Methyloxyd bildet sich, nach Cahours, wenn man krystallisirtes phenylsaures Kali mit Methyljodür in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° bis 120° C. erhitzt. Die Umwandlung in Jodkalium und phenylsaures Methyloxyd erfolgt ziemlich rasch. Das Product wird mit Kalilauge, dann mit Wasser geschüttelt. Das abgeschiedene Oel wird über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man das bei 152° C. Uebergehende gesondert auffängt. Auch durch Destillation einer innigen Mischung von phenylsaurem und methyloxydschwefelsaurem Kali geht phenylsaures Methyloxyd, jedoch weniger rein, in die Vorlage über.

Es entsteht ferner durch Erhitzen eines Gemenges von trockner Anisylsäure mit Aetzkalk oder Baryt in einer Retorte. Die Anisylsäure zerfällt dabei geradeauf in phenylsaures Methyloxyd und 2 At. Kohlensäure, die mit dem Kalk vereinigt bleiben:

$$\underbrace{HO . C_{16}H_7O_5}_{\text{Anisylsäure}} + 2\,CaO = \underbrace{C_2H_3O . C_{12}H_5O}_{\text{phenyls. Methyloxyd}} + 2(CaO . CO_2)$$

Die nämliche Zersetzung erfährt das mit der Anisylsäure isomere salicylsaure Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{14}H_5O_5$, wenn man diese Aetherart tropfenweise auf fein gepulverten Aetzbaryt fallen lässt (wobei unter Wärmeentwickelung wahrscheinlich eine Verbindung derselben mit Baryt, der sogenannte gaulterinsaure Baryt entsteht) und hernach mit einem Ueberschuss von Aetzbaryt der trocknen Destillation unterwirft. Die Reinigung des flüssigen Products geschieht, wie zuvor angegeben.

Das phenylsaure Methyloxyd erleidet durch Brom, Chlor und rauchende Salpetersäure ähnliche Veränderungen wie das Phenyloxydhydrat; ersteres erzeugt damit neben Bromwasserstoffsäure ein Gemenge von bromphenylsaurem und dibromphenylsaurem Methyloxyd, letztere, je nach der Behandlung, nitrophenylsaures, dinitrophenylsaures oder trinitrophenylsaures Methyloxyd (s. weiter unten). — Phenyl-

säure, selbst wasserfreie, ist ohne Einwirkung darauf. Es lässt sich unverändert davon abdestilliren. — Auch kochende wässerige Kalilauge lässt es unverändert. Die Wirkung von alkoholischer Kalilauge ist noch unbekannt.

In dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure löst es sich vollständig auf und vereinigt sich damit zu einer hernach durch Wasser nicht mehr fällbaren Verbindung, einer schwefelhaltigen Säure, welche mit Baryt ein in Wasser lösliches Salz giebt, und daher aus jener Mischung, nach voraufgegangener Verdünnung mit Wasser, durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt sich von der überschüssigen Schwefelsäure trennen lässt. Das gelöste Barytsalz krystallisirt beim Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit aus, und enthält, nach Cahours, die Elemente von 1 At. phenylsaurem Methyloxyd, 1 At. Bariumoxyd und 2 At. wasserfreier Schwefelsäure. Seine Zusammensetzung lässt sich demnach durch die empirische Formel: $BaO \cdot C_{14}H_8O_2, 2SO_3$ ausdrücken. Die Säure hat den Namen Sulfanisolsäure erhalten. Sie ist noch zu wenig untersucht, um über ihre chemische Constitution mehr als eine Vermuthung zu äussern. Vielleicht entspricht die Formel: $BaO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2, S_2O_5 - HO$ der rationellen Zusammensetzung des obigen Salzes, wonach die Säure eine ähnliche Constitution wie die Isäthionsäure hat, nur mit dem Unterschiede, dass sie im Radical 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Methyl substituirt enthält. — Rauchende Schwefelsäure bewirkt dieselbe Veränderung. Vermeidet man, einen Ueberschuss dieser Säure hinzuzusetzen, so bildet sich neben der Sulfanisolsäure ein anderer fester Körper, welcher sich auf Zusatz von Wasser in krystallinischen Flocken abscheidet, von der Zusammensetzung: $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2$, und den Namen Sulfanisolid erhalten hat. Reichlicher gewinnt man denselben, wenn man gut abgekühltes phenylsaures Methyloxyd Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren lässt. In dem Maasse, als die Absorption fortschreitet, verdickt sich die Flüssigkeit, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das gebildete Sulfanisolid am Boden des Gefässes in Nadeln ab, während unzersetztes phenylsaures Methyloxyd sich auf der Oberfläche ansammelt, welches man mit der Pipette abhebt. Die saure Flüssigkeit wird hernach filtrirt und das auf dem Filter bleibende Sulfanisolid mit destillirtem Wasser ausgewaschen. — Es ist in Alkohol löslich und schiesst daraus beim Verdunsten in zarten, silberglänzenden Nadeln an. Auch von Aether wird es aufgenommen, bei dessen Verdunstung es sich in prismatischen Nadeln absetzt. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei gelinder Wärme, und lässt sich unverändert sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und verbindet sich damit zu Sulfanisolsäure.

Seiner Zusammensetzung nach könnte man das Sulfanisolid als thiophenylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right\}O$ ansehen, d. h. als die Verbindung von Methyloxyd mit Phenylsäure, welche letztere im Radi-

cal 1 At. Wasserstoff durch SO_2 substituirt enthält, oder auch die Elemente darin auf ähnliche Weise gruppirt sich denken, wie in der Sulfanisolsäure, nämlich der Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2, SO_2$ entsprechend. Diess bleiben indess vor der Hand blosse Vermuthungen, über deren Werth künftige Untersuchungen entscheiden werden.

Phenylsaures Aethyloxyd. Syn. Phenetol; Salithol. — Fast gleichzeitig von Baly und Cahours entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_{12}H_5O$. — Es ist ein farbloses Liquidum von angenehmem aromatischen Geruch, mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser unlöslich und leichter als dieses; siedet bei 172° C. (Cahours), bei 175° C. (Baly).

Es entsteht analog dem phenylsauren Methyloxyd, durch Einwirkung von phenylsaurem Kali auf Aethyljodür oder ätherschwefelsaurem Kali, sowie durch Destillation einer innigen Mischung von salicylsaurem Aethyloxyd mit überschüssigem Aetzbaryt, in der oben S. 404 beschriebenen Weise:

$$\underbrace{C_4H_5O . C_{14}H_5O_5}_{\text{salicyls. Aethyloxyd}} + 2\,BaO = \underbrace{C_4H_5O . C_{12}H_5O}_{\text{phenylsaures Aethyloxyd}} + 2\,(BaO . CO_2)$$

In seinem chemischen Verhalten zeigt es eine vollkommene Analogie mit dem phenylsauren Methyloxyd. Chlor und Brom verwandeln es in krystallisirende Substitutionsproducte. — Rauchende Salpetersäure löst es unter Wärmeentwickelung zu einer röthlichen Flüssigkeit, und erzeugt daraus, je nach der Dauer der Einwirkung, nitrophenylsaures, binitrophenylsaures und trinitrophenylsaures Aethyloxyd. — Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, und verbindet sich damit zu einer nicht näher untersuchten, der Sulfanisolsäure analogen Säure, welche, wie jene, mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz bildet. Wässerige Kalilauge lässt es unverändert.

Phenylsaures Amyloxyd. Syn.: Phenamyl; Phenamylol. — Von Cahours 1851 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . C_{12}H_5O$. — Es ist bis jetzt nur durch Behandlung von phenylsaurem Kali mit Amyljodür in der S. 404 angegebenen Weise erhalten, als ein farbloses klares Oel von angenehmem, aromatischem Geruch. Es ist leichter als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 225° C. — Rauchende Salpetersäure wirkt energisch darauf ein und verwandelt es in ein schweres Oel, dinitrophenylsaures Amyloxyd. — Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie das phenylsaure Methyloxyd und Aethyloxyd.

Abkömmlinge der Phenylsäure.

Das Phenyloxydhydrat zeichnet sich vor den bislang beschriebenen Alkoholen in sehr bemerkenswerther Weise dadurch aus, dass es in der

em Radical, ohne dabei eine Auflösung in einfachere Atomgruppen zu erleiden, den Austausch mehrerer und sogar aller Wasserstoffatome gegen verschiedene andere Elemente, namentlich die Metalloide, Untersalpetersäure und Amid gestattet. Man erhält so durch Behandlung mit Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. theils auf directem, theils auf indirectem Wege eine Reihe höchst interessanter Substitutionsproducte des Phenyloxydhydrats, welche nicht nur eine analoge Constitution haben, sondern auch in ihrem chemischen Charakter noch vielfache Aehnlichkeit mit jenen zeigen, bei denen jedoch, wie schon oben bemerkt, der Charakter als Säure deutlicher, als bei der Phenylsäure selbst, ausgeprägt ist, und zwar desto stärker hervortritt, je mehr Wasserstoffatome durch die genannten Elemente substituirt sind.

Ich lasse hier eine übersichtliche Zusammenstellung der bislang bekannten Substitutionsproducte folgen:

Dichlorphenylsäure . . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O$,

Trichlorphenylsäure . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O$,

Perchlorphenylsäure . $HO \,.\, C_{12}\, Cl_5\, O$,

Bromphenylsäure . . . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right\} O$,

Dibromphenylsäure . . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} O$,

Tribromphenylsäure . . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix}\right\} O$,

Nitrophenylsäure . . . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} O$,

Dinitrophenylsäure . . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\} O$,

Trinitrophenylsäure . . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\} O$ (Pikrinsäure),

Nitrodichlorphenylsäure $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} O$,

Bromdinitrophenylsäure $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ Br \end{matrix}\right\} O$,

Aminitrophenylsäure . . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} O$,

Amidinitrophenylsäure . $HO \,.\, C_{12} \left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} O$ (Pikraminsäure).

Die meisten dieser Verbindungen sind von Laurent entdeckt.

Dichlorphenylsäure.

Syn.: Chlorophenessäure (Laurent); Chlorspirols[illegible] (Löwig).

Zusammensetzung: $HO \, . \, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O$. — Diese Säure is[illegible]
nem Zustande ein ölartiges, in Wasser unlösliches, mit Alko[illegible]
Aether leicht mischbares Liquidum von unangenehmem, fest anha[illegible]
Geruch. Sie röthet nicht Lackmus, und vermag die Kohlens[illegible]
den kohlensauren Salzen nicht auszutreiben, wodurch sie sich [illegible]
von der Trichlorphenylsäure unterscheidet und leicht trennen läs[illegible]
verbindet sich aber, wie die Phenylsäure, direct mit den Alkalien [illegible]
Wasser löslichen Salzen.

Zur Darstellung derselben bedient man sich am vorthe[illegible]
des unter dem Namen Kreosot in den Handel gebrachten, aus de[illegible]
kohlentheer bereiteten, noch unreinen Phenyloxydhydrats. Ma[illegible]
in dasselbe ein bis zwei Tage lang trocknes Chlorgas in rasche[illegible]
welches davon unter Ausgabe von salzsauren Dämpfen vollst[illegible]
sorbirt wird. Das erhaltene flüssige Product wird dann der fra[illegible]
Destillation unterworfen, wobei man das zuerst und zuletzt Ueber[illegible]
beseitigt und den mittleren Theil des Destillats gesondert auffän[illegible]
terer besteht aus einem Gemenge von Di- und Trichlorphenylsäur[illegible]
gen des unerträglichen Geruchs, der sich bei jenen Operationen [illegible]
tet, müssen dieselben im Freien an einem entlegenen Orte vorge[illegible]
werden.

Zur weiteren Reinigung jenes Säuregemisches übersättigt [illegible]
zunächst mit flüssigem Ammoniak, wobei sich unter Erwärmu[illegible]
schwerlösliches Ammoniaksalz abscheidet. Dasselbe wird mit [illegible]
über stehenden Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und die erhaltene [illegible]
heiss filtrirt. Das beim Erkalten wieder ausgeschiedene Salz w[illegible]
in kochendem Wasser gelöst, und diese Lösung nach und nach m[illegible]
verdünnter Salpetersäure versetzt, und zwar so lange, als sich [illegible]
noch eine braunrothe Substanz ausscheidet, darauf wieder filtr[illegible]
das Filtrat alsdann mit verdünnter Salpetersäure im geringen [illegible]
schuss vermischt. Dieselbe bewirkt die Ausscheidung eines [illegible]
sen flockigen Niederschlags, welcher beim Umschütteln zusa[illegible]
Dieser Niederschlag, ein Gemenge von reiner Dichlor- und T[illegible]
phenylsäure, wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet [illegible]
einer Retorte destillirt. Aus dem öligen Destillat zieht man [illegible]
einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron die Trichlorphe[illegible]
aus. Die ungelöst bleibende Dichlorphenylsäure, wiederholt mit [illegible]
geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und nochmals re[illegible]
besitzt die angegebenen Eigenschaften.

Eine andere sehr interessante Bildungsweise der Dichlorph[illegible]
beruht auf dem Verhalten der Dichlorsalicylsäure beim Erhitz[illegible]

nigen Mischung derselben mit Aetzkalk und Sand. Gleich wie die Salicylsäure unter diesen Verhältnissen sich in Kohlensäure und Phenylsäure spaltet, so zerlegt sich die Dichlorsalicylsäure geradeauf in Kohlensäure und Dichlorphenylsäure:

$$\underbrace{HO \,.\, C_{14} \begin{Bmatrix} H_3 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} O_5}_{\text{Dichlorsalicylsäure}} + 2\,CaO = \underbrace{HO \,.\, C_{12} \begin{Bmatrix} H_3 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} O}_{\text{Dichlorphenylsäure}} + 2\,(CaO \,.\, CO_2)$$

Die Salze der Dichlorphenylsäure sind nicht näher studirt. Beim Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit erstarrt sie zu einem in Wasser schwer löslichen, krystallisirbaren Salz, welches an der Luft Ammoniak verliert und dann ölig wird.

Chlor verwandelt die Säure in Trichlorphenylsäure, Salpetersäure in Nitrodichlorphenylsäure.

Trichlorphenylsäure.

Syn. **Chlorphenissäure** (Laurent); **Chlorspirolsäure** (Löwig); **Chlorindoptensäure** (Erdmann).

Zusammensetzung: $HO \,.\, C_{12} \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl_3 \end{Bmatrix} O$. — Die Trichlorphenylsäure ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein fester Körper und bildet kleine lange, glänzende Krystalle. Sie ist wie die Dichlorphenylsäure flüchtig und gleichfalls durch einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch ausgezeichnet. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen mit Alkohol, Holzgeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Wird die alkoholische Lösung langsam mit Wasser versetzt, so scheidet sie sich zuerst in Oeltropfen ab, welche noch Alkohol enthalten, und erst allmälig erstarren. Sie schmilzt bei 44° C. (Laurent), bei 58° C. (Piria) zu einem farblosen Oel, welches beim Erkalten wieder zu einer durchscheinenden Masse erstarrt; siedet bei 250° C. und destillirt unverändert über. Ungeachtet dieser hohen Siedetemperatur sublimirt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur. Lässt man sie in einem verschlossenen Gefässe stehen, so finden sich die Wände desselben nach einiger Zeit mit feinen Krystallnadeln bedeckt. — An der Luft hinreichend stark erhitzt, lässt sie sich entzünden und brennt mit stark russender, grün gesäumter Flamme unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen.

Dass die Trichlorphenylsäure sich durch Behandlung von Phenyloxydhydrat zugleich mit der Dichlorphenylsäure bildet, und wie sie von dieser getrennt wird, ist zuvor bereits besprochen. Durch längere Einwirkung von Chlor auf die reine Dichlorphenylsäure wird diese vollständig in die Trichlorphenylsäure umgewandelt. Man gewinnt sie in grosser Menge, wenn man das mittlere Destillationsproduct des Gemenges, welches man durch lange anhaltendes Einleiten von Chlor in rohes Phenyloxydhydrat erhält (s. oben S. 408), für sich so lange mit Chlor behandelt, bis es zu einem Krystallbrei erstarrt. Man presst dann die Masse

zwischen Fliesspapier aus, um sie von dem noch anhängenden Oel zu befreien, und löst sie hernach in siedendem wässerigen Ammoniak auf. Beim Erkalten krystallisirt trichlorphenylsaures Ammoniumoxyd. Aus der Auflösung dieses Salzes wird die Säure durch Salzsäure als weisser voluminöser Niederschlag gefällt. Sie wird auf einem Filter mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und durch Destillation oder Umkrystallisiren aus heissem wasserhaltigen Alkohol gereinigt.

In grosser Menge erhält man auch die Trichlorphenylsäure durch Behandlung eines Gemisches von Phenyloxydhydrat und Salzsäure mit chlorsaurem Kali, wenn man die Einwirkung unterbricht, sobald das Phenyloxydhydrat in eine braune zähe Masse verwandelt ist. Kalter Alkohol zieht aus diesem zuvor mit Wasser gewaschenem Product Trichlorphenylsäure aus, und lässt Chloranil (s. d.) zurück.

Die Trichlorphenylsäure ist ferner von **Piria** als Zersetzungsproduct des Saligenins beobachtet, und entsteht wenn man in die wässerige Lösung desselben Chlorgas einleitet, bis sich jene als ein weisser krystallinischer Niederschlag abscheidet. Um eine beigemengte ölartige Substanz zu zerstören und davon zu befreien, wird das Product wiederholt über concentrirter Schwefelsäure destillirt, bis zuletzt reine Trichlorphenylsäure übergeht. — Auch Indigo, im feuchten Zustande durch Chlor zersetzt, liefert neben anderen Producten, namentlich neben Trichlorphenylamin, Trichlorphenylsäure (**Erdmann**).

Die Trichlorphenylsäure wird durch lange fortgesetzte Einwirkung von **Chlorgas** in der Wärme allmälig, aber langsam weiter verändert und in Perchlorphenylsäure verwandelt. — Durch Erhitzen mit **Salzsäure und chlorsaurem Kali** wird sie zu Chloranil oxydirt. Uebergiesst man Kaliumamalgam mit verdünnter weingeistiger Lösung von Trichlorphenylsäure oder mit der wässerigen Lösung des Kalisalzes, so wird eine reichliche Menge Chlorkalium gebildet und dabei die Säure in Dichlorphenylsäure, zuletzt in Phenylsäure zurückgeführt. — **Rauchende Salpetersäure** verwandelt sie bei anhaltendem Sieden in eine geruchlose feste Substanz von unbekannter Zusammensetzung, welche sich in goldgelben Schüppchen ausscheidet, schmelzbar ist, und in hoher Temperatur unverändert sublimirt. — **Nordhäuser Schwefelsäure** löst sie in der Wärme auf, und erstarrt damit beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Die Trichlorphenylsäure ist eine ziemlich schwache Säure, jedoch stärker als die Dichlorphenylsäure, da sie in der Siedhitze die kohlensauren Salze zerlegt. Andererseits wird sie übrigens durch die Kohlensäure partiell wieder aus ihren Salzlösungen gefällt. Vollständig bewirken diese Ausscheidung alle stärkeren Säuren. — Die Salze derselben mit metallischer Basis sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich, und verbreiten, besonders beim Erwärmen, den eigenthümlichen Geruch der Säure. An der Luft erhitzt, brennen sie mit russender Flamme und hinterlassen ein Gemenge von Chlormetall und Kohle.

Das Kali- und Natronsalz sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwer in seideglänzenden Nadeln. Ihre Lösung reagirt alkalisch. Man erhält sie durch Kochen concentrirter Lösungen der kohlensauren Salze mit überschüssiger Trichlorphenylsäure.

Das trichlorphenylsaure Ammoniumoxyd, $H_4NO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O$, bildet sich durch Kochen der Säure mit überschüssigem Ammoniak, und krystallisirt beim Erkalten, oder durch Verdunsten im Vacuum in schwerlöslichen Nadeln. Seine wässerige Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen sublimirt das trockne Salz theilweise unzersetzt.

Trichlorphenylsaurer Baryt, $BaO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O$, scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Chlorbarium mit der des Ammoniaksalzes in der Kälte als Gallerte, aus den heissen Salzlösungen während des Erkaltens in langen, seideglänzenden Nadeln aus. Es ist wenig in Wasser löslich. Beim Erhitzen des trocknen Salzes destillirt der grösste Theil der Säure unzersetzt ab.

Trichlorphenylsaures Silberoxyd, $AgO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O$, fällt beim Vermischen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd mit zeisiggelber Farbe nieder.

Mit dem Ammoniaksalze erzeugt ferner concentrirte Chlorcalcium- und Alaunlösung eine weisse Gallerte, essigsaures Bleioxyd und Eisenoxydulsalze eine weisse, Eisenoxyd- und Kobaltoxydulsalze eine röthliche, Nickeloxydulsalze eine grünliche Fällung; Kupferoxydsalze einen dunkelpurpurvioletten Niederschlag, der sich in kochendem Alkohol mit brauner Farbe löst. Beim Erkalten krystallisirt das Kupfersalz in braunen, glänzenden, schiefen, rectangulären Säuren. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird weiss, Quecksilberchlorid gelblich weiss gefällt.

Perchlorphenylsäure.

Syn.: Chlorophenussäure (Laurent); gechlorte Chlorindoptensäure (Erdmann).

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12}Cl_5O$. — Sie ist der Trichlorphenylsäure in den meisten Eigenschaften, auch im Geruch sehr ähnlich; jedoch weniger leicht schmelzbar und weniger flüchtig.

Sie entsteht durch lange fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas auf erhitzte Trichlorphenylsäure, indess geht die Umwandlung nur schwierig von Statten. Leichter erhält man sie durch Behandlung von Chlorisatin, $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}NO_4$, oder Dichlorisatin in alkoholischer Lösung mit Chlor. Man leitet dasselbe in die siedend heisse Auflösung jener Zersetzungsproducte des Indigos, bis sich die niederfallende dicke, ölige Flüs-

sigkeit nicht weiter vermehrt, wäscht letztere mit Wasser und zieht sie dann mit kaltem starken Alkohol aus, welcher Chloranil ungelöst zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser gekocht, und das sich dabei ausscheidende Harzgemisch, hauptsächlich ein Gemenge von Trichlorphenylamin und Perchlorphenylsäure, mit heisser Kalilauge behandelt, welche letztere Säure auflöst. Beim Erkalten krystallisirt perchlorphenylsaures Kali in Säulen aus, aus deren wässeriger Lösung Salzsäure die Perchlorphenylsäure in weissen Flocken ausscheidet. Ist diese noch gefärbt, so löst man sie am besten wieder in heissem Ammoniak, worauf beim Erkalten das schwerlösliche Ammoniaksalz rein auskrystallisirt, und zersetzt dies wie vorhin mit Salzsäure.

Die Salze der Perchlorphenylsäure sind erst wenig untersucht. Das Kalisalz krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln. — Das Ammoniaksalz schiesst aus der heiss gesättigten Lösung in zusammengehäuften Blättchen an; ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Das perchlorphenylsaure Silberoxyd, $AgO . C_{12}Cl_5O$, fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd mit citronengelber Farbe nieder. Das auf gleiche Weise dargestellte Baryt- und Bleisalz sind weiss, das Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalz braunweiss; das Kobaltoxydulsalz röthlich; das des Nickeloxyduls grünlich; das des Kupferoxyds dunkelpurpurroth; das des Quecksilberoxyduls und Oxyds weiss.

Bromphenylsäure und Dibromphenylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}O$ und $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}O$. — Die erstere ist ein farbloses, nicht krystallisirendes, die zweite ein in Kälte erstarrendes Oel, von ähnlichen Eigenschaften wie die Dichlorphenylsäure.

Keine von beiden ist bis jetzt direct aus dem Phenyloxydhydrat durch Behandlung mit Brom dargestellt. Cahours erhielt sie aus Brom- und Dibromsalicylsäure auf ähnliche Weise, wie oben S. 40. . bei der Dichlorphenylsäure angegeben ist, nämlich durch Destillation einer innigen Mischung derselben mit Sand und Aetzkalk, wobei jene gerade in Kohlensäure und Bromphenylsäure, resp. Dibromphenylsäure zerfallen. Um das überdestillirte Product rein zu erhalten, muss man es noch einmal derselben Operation unterwerfen.

Diese Säuren sind übrigens nicht weiter untersucht und auch keine ihrer Salze mit metallischer Basis dargestellt.

Das dibromphenylsaure Methyloxyd, $C_2H_3O . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}O$, auch Dibromanisol genannt, entsteht, mit bromphenylsaurem Methyloxyd gemengt, durch Behandlung von phenylsaurem Methyloxyd mit überschüssigem Brom. Nachdem das Product durch Waschen mit Wasser vom freien Brom getrennt ist, wird es in wenig kochendem Alko-

löst. Aus dieser heiss gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten das dibromphenylsaure Methyloxyd in stark glänzenden krystallinischen Schuppen ab. Dasselbe schmilzt bei 54° C., lässt sich in höherer Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen, und setzt sich dabei an den kalten Wänden des Gefässes in kleinen glänzenden Tafeln ab. — Die Eigenschaften des bromphenylsauren Methyloxyds, welches sich schwieriger rein darstellen lässt, sind nicht weiter bekannt.

Tribromphenylsäure.

Syn.: Bromphenissäure (Laurent); Bromindoptensäure (Erdmann).

Zusammensetzung: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O$. — Sie ist eine farblose feste Substanz von eigenthümlichem, dem der Trichlorphenylsäure ähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen, und destillirt in hoher Temperatur unverändert über, dabei in zarten weissen Nadeln sublimirend.

Man kann die Säure unmittelbar aus dem Phenyloxydhydrat durch Behandlung mit überschüssigem Brom gewinnen. Beim Vermischen dieser beiden Substanzen erfolgt Erhitzung, und Bromwasserstoffsäure entweicht unter Aufbrausen in reichlicher Menge. Wenn man so lange Brom hinzufügt, als dies noch ein Aufbrausen bewirkt, und zuletzt die Einwirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt, so gesteht die Flüssigkeit beim nachherigen Erkalten zu einer braunen Masse. Man löst diese unreine Tribromphenylsäure in verdünntem kochenden Ammoniak, filtrirt, und versetzt die ablaufende Flüssigkeit mit Salzsäure, welche nun die reine Säure als dicken weissen Niederschlag fällt.

Die Tribromphenylsäure bildet sich ferner analog der Dibromphenylsäure durch Destillation der Tribromsalicylsäure, $HO . C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O_5$, mit wenig Baryt und feinen Sand, so wie auch durch Behandlung von feuchtem Indigblau mit Brom.

Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zersetzt, und zuerst in ein röthliches Harz verwandelt, welches sich bei fortgesetztem Kochen allmälig löst und in Trinitrophenylsäure verwandelt. Sie bildet mit den Alkalien in Wasser lösliche Salze, sonst meist unlösliche Verbindungen.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in feinen Nadeln; dasselbe fällt concentrirte Lösungen von Chlorcalcium und Chlorbarium krystallinisch, verdünnte Lösungen nicht; essigsaures Kupferoxyd braunroth, salpetersaures Silberoxyd orangefarben. Das Kupfersalz ist in Alkohol löslich.

Nitrophenylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$. — Sie ist, nach Hofmann, ein fester, schön krystallisirender Körper, und bildet sich sowohl

durch Behandlung von Phenyloxydhydrat mit Salpetersäure, wie auch durch Zersetzung des Phenylamins mittelst salpetriger Säure, bei Gegenwart von freier Salpetersäure, nämlich wenn man jene Basis, in Salpetersäure gelöst, mit arseniger Säure erwärmt, oder wenn man durch die Lösung einen Strom von Stickoxydgas leitet. Die salpetrige Säure verwandelt das Phenylamin hierbei zunächst unter Entbindung von Stickgas in Phenyloxydhydrat, welches durch die freie Salpetersäure dann weiter in Nitrophenylsäure übergeführt wird.

Von den Verbindungen derselben ist bislang nur eine bekannt:

Nitrophenylsaure Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O$, von Cahours Nitranisol genannt. — Es ist eine klare bernsteingelbe, in Wasser untersinkende, darin unlösliche Flüssigkeit von aromatischem, an Bittermandelöl erinnerndem Geruch, siedet zwischen 262° und 264° C.

Es bildet sich direct aus dem phenylsauren Methyloxyd (s. d. S. 4), wenn man dasselbe mit rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen versetzt, und dabei von aussen mit Eiswasser sorgfältig abkühlt. Es verwandelt sich dadurch in eine blauschwarze Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles. Dieselbe wird durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Kalilauge von aller Säure befreit, darauf noch mit reinem Wasser geschüttelt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Was zuerst übergeht, ist unverändertes phenylsaures Methyloxyd. Die Vorlage wird gewechselt, wenn die Siedetemperatur 260° C. erreicht hat, und das bei dieser Temperatur Uebergegangene, fast reines nitrophenylsaures Methyloxvd, für sich noch einmal rectificirt.

Wässerige Kalilauge, selbst kochende, ist ohne Einwirkung darauf; ob alkoholische Kaliflüssigkeit den Körper zersetzt, ist noch unbestimmt. — Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wirkt zersetzend, verändernd darauf ein, und verwandelt es unter Ausscheidung von Schwefel in eine Salzbasis, das Anisidin, welches gelöst bleibt:

$$\underbrace{C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{nitrophenylsaures Methyloxyd}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_9NO_2}_{\text{Anisidin}} + 6\,S + 4\,HO$$

Kochende rauchende Salpetersäure bewirkt eine weitere Substitution von Wasserstoffatomen, und erzeugt dinitrophenylsaures und trinitrophenylsaures Methyloxyd. — Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, und hernach durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Die entsprechende Aethylverbindung scheint sich zu bilden durch Behandlung von phenylsaurem Aethyloxyd mit dem gleichen Volum rauchender Salpetersäure, und in dem braunen Oel, welches sich dabei auf dem Boden aussondert, neben dinitrophenylsaurem Methyloxyd enthalten zu sein.

Dinitrophenylsäure.

Syn. Nitrophenessäure (Laurent); Nitrospirolsäure (Löwig).

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$. — Sie ist eine feste, leicht krystallisirende, schwach gelblich gefärbte Säure, geruchlos, in kaltem Wasser unlöslich und auch in siedendem Wasser nur wenig, in Aether ziemlich leicht löslich. Kochender Alkohol nimmt davon ungefähr $^1/_4$ seines Gewichtes auf, und lässt sie beim Erkalten grösstentheils auskrystallisiren. Die Krystalle sind gerade rectanguläre Säulen und, wie bemerkt, schwach gelblich gefärbt. Sehr dünne Krystalle, sowie das fein zerriebene Krystallpulver erscheinen weiss. Sie scheinen anfangs geschmacklos, verursachen aber hintennach einen sehr bitteren Geschmack. Auch in heisser Salzsäure löst sich die Säure, und krystallisirt beim Erkalten in farrnkrautähnlichen Massen aus. Von heisser Schwefelsäure wird sie in reichlicher Menge aufgenommen, aber daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Sie schmilzt bei 104° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse. Kleine Mengen derselben lassen sich durch vorsichtiges Erhitzen unzersetzt sublimiren. Bei Anwendung grösserer Quantitäten und durch rasches Erhitzen erfolgt Verpuffung und Verbrennung mit rother russender Flamme.

Man erhält die Dinitrophenylsäure unmittelbar aus dem Phenyloxydhydrat durch Behandlung mit Salpetersäure auf folgende Weise. Zu 1 Thl. rohen Phenyloxydhydrats, welches in einer geräumigen Porzellanschale befindlich ist, wird gewöhnliche käufliche Salpetersäure nach und nach in kleinen Portionen gebracht, bis davon $1^1/_5$ Thl. eingetragen ist. Jeder kleine Zusatz der Säure bewirkt unter Wärmeentbindung ein starkes Aufbrausen, so dass die Masse leicht überschäumt, wobei jedoch nur wenig salpetrige Säure entweicht. Wenn man, sobald das heftige Aufschäumen nachlässt, jedesmal sogleich wieder eine neue Portion Salpetersäure einträgt, so reicht die dadurch bewirkte Erhitzung des Gemisches gerade hin, um die Zersetzung zu vollenden. Man erhält so eine rothbraune harzige Masse, welche man zunächst durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von der überschüssigen freien Salpetersäure befreit, dann mit verdünntem wässerigen Ammoniak auskocht. Die von einer ungelöst bleibenden braunen, harzartigen Masse abfiltrirte heisse Lösung scheidet nach 24 Stunden braunes unreines, dinitrophenylsaures Ammoniak als krystallinische Masse aus, welches von der Mutterlauge getrennt, wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, dann wieder in vielem kochenden Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt wird. Aus der heissen sauren Lösung, die man möglichst schnell von etwas ausgeschiedener brauner Materie abfiltrirt, krystallisirt die Dinitrophenylsäure beim Erkalten aus. Um sie vollends zu reinigen, wird sie aufs

Neue in Ammoniak gelöst, abermals durch Salpetersäure ausgefällt, schliesslich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Dinitrophenylsäure färbt die Haut, Horn und Haare in[illegible] gelb. — **Brom** verwandelt sie beim Erwärmen in Bromdinitrop[illegible] säure. Chlor soll ohne Einwirkung sein (?). Kochende **Sal[illegible]säure** führt sie leicht in Trinitrophenylsäure über. — Mit **chlor[illegible]rem Kali und Salzsäure** behandelt, wird sie zu Chloranil ox[illegible]. — **Warme rauchende Schwefelsäure** zersetzt sich damit unter A[illegible]schäumen. Dabei entsteht eine noch unbekannte schwefelhaltige S[illegible] die mit Baryt ein lösliches Salz giebt. — **Fünffach Chlorphos[illegible]** verwandelt sich damit in Phosphoroxychlorid und wahrscheinlich D[illegible]trophenylchlorür: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}Cl$. — Mit einer wässerigen Auflösung [illegible] **Schwefelammonium** gelinde erhitzt, bildet sie eine fast schwa[illegible] Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten schwarzbraune Nadeln [illegible] Verbindung absetzen, welche man für Aminitrophenylsäure, H[illegible] $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, ansehen könnte, wenn sie nicht 2 At. des Körpers C_{12} [illegible] auf 1 At. basisches Wasser enthielte (s. unten Aminitrophenyls[illegible]). — Mit **Zink und verdünnter Schwefelsäure** in Berührung löst [illegible] die Dinitrophenylsäure allmälig zu einer rothen Flüssigkeit auf, we[illegible] sich durch Ammoniak grün färbt. — Auch eine Mischung von **sc[illegible]felsaurem Eisenoxydul und Barytwasser** erzeugt damit ein [illegible]thes, nicht näher untersuchtes Salz.

Die Salze der Dinitrophenylsäure lassen sich meist durch Sättigen [illegible] freien Säuren mit den betreffenden Metalloxyden oder den kohlensa[illegible] Metalloxyden darstellen. Sie sind fast alle in Wasser löslich und k[illegible]stallisirbar, besitzen eine gelbe oder orangerothe Farbe, und färben, w[illegible] die freie Säure, thierische Gewebe gelb. Beim Erhitzen verpuffen [illegible] schwach unter Lichtentwickelung. Durch stärkere Säuren werden [illegible] leicht zersetzt, und Dinitrophenylsäure abgeschieden.

Dinitrophenylsaures Kali, $KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O + HO$, kr[illegible]stallisirt in gelben glänzenden, sechsseitigen Nadeln, die beim gelinden Erwärmen roth werden, nach dem Erkalten aber ihre frühere Farbe w[illegible]der annehmen. Es ist nur wenig in kaltem Wasser und Alkohol, l[illegible]ter in den heissen Flüssigkeiten löslich. Etwas über 100° C. erhitzt, v[illegible]liert es sein Krystallwasser unter Verknistern, und wird dann matt u[illegible] undurchsichtig.

Das **Natronsalz** ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in g[illegible]ben, seideglänzenden Nadeln.

Das **Ammoniumoxydsalz** schiesst aus der heissen wässer[illegible] Lösung in feinen gelben, seideglänzenden Nadeln, bei Darstellung gr[illegible]serer Mengen oft von $1^1/_2$ Zoll Länge an. Es ist in kaltem Wa[illegible]

schwer, und noch weniger in kaltem Alkohol löslich. In heissem Wasser löst es sich leichter.

Dinitrophenylsaurer Baryt $BaO \, . \, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O + 5\,HO$,krystallisirt in grossen geschobenen sechsseitigen Säulen mit Seitenkantenwinkeln von 89° und 135° 30′, von der Farbe des zweifach chromsauren Kalis. Durch Wiederauflösen derselben in der Mutterlauge, woraus sie sich abgesetzt hatten, und Erkaltenlassen der Flüssigkeit erhält man sie bald von der ursprünglichen Farbe und Gestalt, bald in gelben Nadeln krystallisirt von gleicher Zusammensetzung. Zuweilen verwandeln sich letztere auf dem Filter partiell in die rothe Modification. An trockner Luft verliert das Salz bei gewöhnlicher Temperatur 3 At. Krystallwasser, die beiden letzten erst bei 100° C.

Das Strontian- und Kalksalz scheiden sich nach dem Vermischen der heissen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium oder Chlorstrontium, ersteres in seideglänzenden Nadeln, letzteres in krystallinischen Körnern ab.

Das Kobaltoxydulsalz krystallisirt in rechtwinkligen Säulen von gelbbrauner Farbe.

Das Kupferoxydsalz bildet gelbe, seideglänzende Nadeln, deren wässerige Lösung ebenfalls gelb ist. Aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz von Ammoniak gelbe Nadeln aus, die im Ueberschuss von Ammoniak wenig, in Wasser leichter löslich sind.

Dinitrophenylsaures Bleioxyd. Die neutrale Verbindung ist noch nicht dargestellt dagegen sind zwei basische Salze bekannt.

Das Salz: $3\,PbO \, . \, 2\,C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$, scheidet sich nach dem Vermischen einer heissen alkoholischen Lösung von Dinitrophenylsäure mit einer gleichfalls kochenden, mässig concentrirten Lösung von essigsaurem Bleioxyd in mikroskopischen, schön gelben Krystallen aus.

Das Salz: $2\,PbO \, . \, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O + 4\,HO$, fällt als gelbes Pulver nieder, wenn man eine verdünnte heisse Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit der siedenden Lösung des dinitrophenylsauren Ammoniumoxyds versetzt. Es verliert sein Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure, leichter bei 100° C.

Das Silbersalz fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als rothgelber Niederschlag, bei grösserer Verdünnung nach einiger Zeit in Nadeln nieder.

Dinitrophenylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \, . \, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$; von Cahours Dinitranisol genannt. — Es krystallisirt in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln, ist im Wasser, selbst kochenden, unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei ungefähr 86° C., und lässt sich in höherer Temperatur unverändert sublimiren.

Man erhält dasselbe aus dem phenylsauren oder nitrophenyls... Methyloxyd (s. d. S. 404 und 414) durch einige Minuten langes Koc... mit rauchender Salpetersäure. Auf Zusatz von Wasser scheidet s... dann ein gelbes Liquidum aus, welches bald nachher zu einer bern... gelben festen Masse gesteht. Kochender Alkohol löst dieselbe auf... setzt beim Erkalten die reine Verbindung in langen gelblichen Na... ab. — Dieselbe bildet sich ebenfalls, gemengt mit Trinitrokreotyls... $HO . C_{14}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$, und unter gleichzeitiger Kohlensäureentbindung du... halbstündiges Erhitzen von Anisylsäure, $HO . C_{16}H_7O_5$, mit d... d... pelten bis dreifachen Gewicht rauchender Salpetersäure auf 90° bis ... Aus dem auf Zusatz von Wasser gefällten Gemenge von dinitrophe... saurem Methyloxyd und Trinitrokreotylsäure wird letztere mit Kalilauge leicht ausgezogen.

Verdünnte wässerige Kalilauge lässt das dinitrophenylsaure Methyl... oxyd auch beim Kochen unverändert, concentrirte Lauge greift es bei anhaltenden Kochen an. Von heisser alkoholischer Kalilauge w... es sogleich zersetzt in dinitrophenylsaures Kali und ohne Zweifel Me... thyloxyd, entweder als Methyloxydhydrat oder als Aethyloxyd-Me... thyloxyd:

$$\underbrace{C_2H_3O . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O}_{\text{dinitrophenylsaures Methyloxyd}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O}_{\text{dinitrophenylsaures Kali}}$$

$$+ \underbrace{C_2H_3O . HO}_{\text{Methyloxydhydrat}}$$

$$\text{oder } C_2H_3O . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O + KO . C_4H_5O = KO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$$

$$+ C_2H_3O . C_4H_5O.$$

Im Uebrigen ist das Verhalten des dinitrophenylsauren Methyloxyds ganz analog dem der nitrophenylsauren Verbindung (s. S. 414). Alkoholische Lösung von Schwefelammonium verwandelt es in Nitranisidin: $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$.

Dinitrophenylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$, auch Dinitrophenetol und Dinitrosalithol genannt. — Es ist eine feste krystallinische Verbindung, unlöslich in Wasser, aber in heissem Alkohol löslich, woraus es beim Erkalten in gelben Nadeln anschiesst. In kleinen Mengen langsam erhitzt, lässt es sich unverändert überdestilliren; beim raschen Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle.

Zur Darstellung dieses Körpers vermischt man phenylsaures Aethyloxyd mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure, und zwar so, dass man letztere nach und nach in kleinen Portionen einträgt, und er-

hält hernach die Mischung einige Minuten lang im Sieden, bis die im Anfange braune Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann das gebildete dinitrophenylsaure Aethyloxyd als ein Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Durch Abwaschen mit Wasser, Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man es rein.

Ueber sein chemisches Verhalten ist nichts weiter bekannt, als dass es sich durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel in Nitrophenetidin, $C_{16}H_{10}(NO_4)NO_2$, verwandelt, ganz analog der entsprechenden Methylverbindung.

Dinitrophenylsaures Amyloxyd scheint sich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf phenylsaures Amyloxyd zu bilden, welche mit ausserordentlicher Heftigkeit erfolgt. Das Product, ein schweres Oel, giebt, mit alkoholischer Lösung von Schwefelammonium behandelt, Amylnitrophenetidin. Schwefelsäure löst dasselbe mit rother Farbe, und die dann durch Wasser nicht wieder fällbare Lösung giebt mit kohlensaurem Baryt ein lösliches, krystallisirendes Barytsalz.

Trinitrophenylsäure.

Syn. **Nitrophenissäure** (Laurent); **Pikrinsäure** (Dumas); **Pikrinsalpetersäure** (Berzelius); **Kohlenstickstoffsäure**; **Bittersäure**; **Chevreul's** oder **Welter's Bitter**; **künstliches Indigbitter**. — Diese Säure, ein sehr häufiges, man könnte sagen ein organisches End-Product der Einwirkung von Salpetersäure auf viele organische Stoffe, ist schon 1788 von Hausmann beobachtet. Dann ein Gegenstand vielfacher Untersuchungen von Seiten verschiedener Chemiker, stellte zuerst Dumas seine empirische Zusammensetzung fest, worauf später Laurent sie als die Trinitroverbindung der Phenylsäure erkannte. Die Namen Bittersäure, Welter's Bitter, und Pikrinsäure (von πικρός, bitter) verdankt sie ihrem intensiv bitteren Geschmack. Da man den meist nur $^1/_2$ Proc. betragenden Wasserstoffgehalt ihrer Salze früher für unwesentlich hielt, und demnach nur den Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff als die constituirenden Elemente der hypothetisch wasserfreien Säure betrachtete, so gab man ihr den auch jetzt noch öfter gebrauchten Namen Kohlenstickstoffsäure. — Die von Schunk aus Aloe durch Salpetersäure erhaltene und von ihm Chrysolepinsäure genannte Säure ist später mit der Trinitrophenylsäure als identisch erkannt. Ebenso ist kaum zu bezweifeln, dass die von Cahours aus dem trinitrophenylsauren Methyloxyd durch Kalilauge abgeschiedene Säure, welche er Pikranissäure genannt hat, Trinitrophenylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{12}H_2N_3O_{13} = HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O$. — Die Trinitrophenylsäure krystallisirt in schönen, glänzenden, citronen-

gelben bis goldgelben Prismen (auch Blättchen oder Schuppen), der
Grundform ein rhombischer Octaëder ist. Sie ist geruchlos, besitzt dagegen
einen intensiv bitteren, etwas herben Geschmack. Alkohol und Ae
lösen sie leicht, und beim langsamen Verdunsten dieser Lösungen
scheidet sie sich in grossen, oft zolllangen Krystallen ab. Ihre Lösl
keit in Wasser, die bei niederer Temperatur gering ist, nimmt mit
Temperatur bedeutend zu. So erfordert, nach Marchand, 1 T
Säure zur Lösung 160 Thle. Wasser von 5° C. Wärme, 86 Thle. v
15° C., 81 Thle. von 20° C., 77 Thle. von 22°,5 C., 73 Thle. von 26
und 26 Thle. von 77° C. Die wässerige Lösung ist gelb gefärbt und
intensiver, als die trocknen Krystalle; sie reagirt sauer. Wird ei
kalt gesättigte wässerige Lösung mit dem gleichen Volumen Schw
säure versetzt, so scheidet sich der grösste Theil der gelösten Säure aus

Beim Erwärmen schmilzt sie zu einem braungelben Oel, welches
beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In kleinen Mengen vorsichtig er-
hitzt, lässt sie sich sogar sublimiren. Beim vorsichtigen Erhitzen an der
Luft verdampft sie unter Bildung eines dicken gelben, stechend riechen-
den Rauchs, der sich auf kältere Körper in kleinen gelblichen Na
condensirt. Starkes und rasches Erhitzen bewirkt Zersetzung unter Ex-
plosion.

Concentrirte warme Schwefelsäure löst sie unverändert, und l
sie auf Zusatz von Wasser wieder fallen. Auch heisse Salzsäure, Sal-
tersäure und selbst Königswasser nehmen sie ohne Zersetzung auf; a
haltendes Kochen mit Salpetersäure scheint sie jedoch allmälig zu z
stören. Sie ist ferner in heissem Phenyloxydhydrat auflöslich, a
scheidet sich beim Erkalten nicht wieder ab.

Die Trinitrophenylsäure wird direct aus dem Phenyloxydhydrat
durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten, am besten auf folg
Weise. Man erwärmt eine abgewogene Menge Salpetersäure von 1.
specif. Gewicht in einer weiten Porzellanschale auf 60° C., ent
dann die Schale vom Feuer, und tröpfelt langsam rohes Phenyloxyd-
drat ein, im Ganzen etwa ein Drittel vom Gewicht der angewandt
Salpetersäure. Bei jedem kleinen Zusatz von Phenyloxydhydrat ent
eine lebhafte Wärmeentwickelung und starkes Umherspritzen, und
Masse schäumt in Folge der Entwickelung von salpetriger Säure u
Kohlensäure auf. Ein Uebersteigen derselben kann durch Zusatz v
etwas kalter Salpetersäure vermieden werden. Das Eintragen der kl
nen Portionen des Oels muss successiv und nicht eher geschehen, bis
durch das voraufgegangene Eintröpfeln desselben erfolgte heftige Reac-
tion nachgelassen hat. Wenn endlich alles Oel eingetragen ist, ver
man die Mischung noch mit eben so viel Salpetersäure, als bereits ve
wandt ist, und erhitzt damit langsam bis zum Sieden. Die erhalt
Lösung wird dann durch mässiges Erhitzen über freiem Feuer, zu
im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Bei weiterem Ei
dampfen entzündet sich die Substanz selbst auf dem Wasserbade le

Das syrupartige Liquidum, ein freie Salpetersäure enthaltendes Gemenge von Trinitrophenylsäure und einem Harz, gesteht beim Erkalten zu einer weichen harzartigen Masse. Dieselbe wird zunächst mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen; die heiss filtrirten Abkochungen werden vereinigt, und mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 1000 Thle. Wasser) versetzt, welche die Abscheidung von etwas aufgelöstem Harz bewirkt. Aus der davon wieder abgegossenen Lösung krystallisirt dann beim Erkalten die Trinitrophenylsäure aus. Um sie völlig zu reinigen, muss man sie aus heissem Wasser umkrystallisiren, darauf an Ammoniak binden, und auch das Ammoniaksalz noch einige Male auflösen und wieder auskrystallisiren lassen. Aus der kochenden wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes scheidet sich dann nach Zusatz von Salzsäure die Trinitrophenylsäure beim Erkalten in Krystallen ab.

Zur Darstellung dieser Säure kann auch die braune harzartige Masse dienen, welche bei der Bereitung der Dinitrophenylsäure (vergl. S. 415) aus Phenyloxydhydrat und Salpetersäure, im Ammoniak unlöslich zurückbleibt, indem man dieselbe mit Salpetersäure kocht, sowie in gleicher Weise die Dinitrophenylsäure selbst.

Eine verhältnissmässig grosse Ausbeute an obiger Säure, gegen 50 Proc., liefert, nach Stenhouse, das Harz der *Xanthorhoea hastilis*, welches unter den Namen Gelbgummi (*Yellow gum*) oder Acaroidharz von Botanibay zu billigem Preise in den Handel zu haben ist. Mässig starke Salpetersäure greift dies Harz schon in der Kälte an, unter lebhafter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen, und löst es zuletzt vollständig auf. Diese Lösung ist anfangs dunkelroth, wird aber später, namentlich durch Kochen, schön gelb. Nachdem man durch Abdampfen im Wasserbade den grössten Theil der freien Salpetersäure entfernt hat, erhält man nach dem Erkalten eine Masse feiner gelber Krystalle, der Hauptsache nach Trinitrophenylsäure, mit etwas Oxalsäure und Nitrobenzoësäure (von der Zimmtsäure des Harzes herrührend) gemengt. Die Schwerlöslichkeit des trinitrophenylsauren Kalis gewährt ein einfaches Mittel, sie von diesen Beimengungen zu befreien.

Von denjenigen Stoffen, die durch Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls jene Säure geben, sind noch zu nennen: Indigo, Aloë, Seide, Benzoëharz, Perubalsamharz, Salicin, Saligenin, salicylige Säure, Salicylsäure, Phlorizin, Phloretin, Cumarin, Anilin u. a. m.

Die Trinitrophenylsäure wirkt, innerlich genommen, giftig, in Gaben von 1 bis 10 Gran tödtet sie Hunde und Kaninchen in kurzer Zeit unter Betäubung und Convulsionen. In kleinen Dosen gegeben, soll sie gegen intermittirende Fieber sich wirksam erwiesen haben. — Ihr intensiv bitterer Geschmack, den sie auch in verdünnter Lösung besitzt, macht sie geeignet, in der Bierbrauerei als Surrogat des Hopfenbitters zu dienen. Auch soll sie wirklich nicht selten angewandt werden, um dem Biere den bitteren Geschmack zu ertheilen. Wegen ihrer giftigen Eigenschaften

muss dies jedoch als eine unerlaubte und strafbare Fälschung an... werden.

Eine ausgedehntere Anwendung findet die Trinitrophenylsäure z.. Färben von Seide und Wolle. Wie die meisten thierischen Stoffe f... sie dieselben gelb, während auffallender Weise Baumwolle und Le... faser weiss bleiben, eine Beobachtung, die bei Geweben zur Unter... dung von thierischer und vegetabilischer Faser dienen kann. La... man nämlich ein Stückchen von ungefärbtem gemischten Gespinnst ... Gewebe 6 bis 10 Minuten lang in eine kalte, oder 2 bis 3 Minuten la... in eine 40° C. warme, verdünnte wässerige Lösung der Trinitroph... säure, und wäscht hernach gut mit Wasser aus, so lassen sich die ein... nen Fäden von Seide oder Wolle durch ihre gelbe Farbe von den u... gefärbten Baumwollen- und Leinenfäden leicht unterscheiden, und ... da, wo die einzelnen Fäden gemischt sind, kann dies mit Hülfe der Lupe noch erkannt werden.

Verwandlungen der Trinitrophenylsäure. Durch ... des Kochen der Trinitrophenylsäure mit Königswasser, sowie d... Einleiten von Chlorgas in eine heisse wässerige Lösung derselben, ... ner durch chlorsaures Kali und Salzsäure, wenn man in eine ... hitzte Lösung der Säure in starker Salzsäure chlorsaures Kali ein... und durch Destillation ihrer wässerigen Lösung mit Chlorkalk wird ... in Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$, und einen flüchtigen Körper von der Zusammen... setzung: $C_2Cl_3NO_4$, welcher den Namen Chlorpikrin erhalten ... verwandelt, die gewöhnlich neben einander auftreten. Bei der De... tion mit Chlorkalk erhält man vorzugsweise Chlorpikrin, welches mit ... Wasserdämpfen als schweres Oel übergeht. — Aehnlich wirken Br... und unterbromigsaurer Kalk, die sie in Bromanil, $C_{12}Br_4O_4$, ... Brompikrin, $C_2Br_3NO_4$, verwandeln. — Mit einem Gemenge von Br... stein und Schwefelsäure erwärmt, erleidet sie eine nicht näher ... prüfte Zersetzung unter Ausgabe von salpetrigsauren Dämpfen.

Kalium und Natrium, mit Trinitrophenylsäure erwärmt, bew... Zersetzung unter heftiger Explosion; ähnlich verhält sich Phosphor. — Kochende wässerige Kalilauge entwickelt daraus Ammoniak in r... licher Menge, wobei die Flüssigkeit braun und undurchsichtig wird. A... dem nach dem Eindampfen bleibenden Rückstande löst Alkohol ei... gelben nadelförmigen Krystallen anschiessendes Salz auf von noch ... bekannter Natur. — Mit Phosphorsuperchlorid soll sie sich ... Erwärmen in Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Trinitrophenylchl...

$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} Cl$, verwandeln.

Schwefelammonium in alkoholischer Lösung wirkt in der W... reducirend auf die Trinitrophenylsäure ein, dass sie das eine der ... Atome NO_4, in H_2N umwandelt. Das Product ist die Pikramins... Amidinitrophenylsäure (s. d. unten). — Schwefelsaures Eisenoxy... bei Gegenwart von Aetzbaryt oder einem Alkali wirkt ähnlich reducir...

die Flüssigkeit nimmt eine blutrothe Farbe an und enthält dann das Barytsalz einer nicht näher untersuchten Säure, welche Wöhler, der dieses Verhalten zuerst beobachtete, Hämatinsalpetersäure (von αἷμα, das Blut) genannt hat. Jene Reaction lässt sich zur Erkennung kleiner Mengen der Trinitrophenylsäure benutzen. Es verdient festgestellt zu werden, in welcher Beziehung dieselbe zu der Amidinitrophenylsäure steht. Vermuthlich sind beide identisch.

Die trinitrophenylsauren Salze sind sämmtlich gefärbt, theils roth, theils gelb; die meisten sind in Wasser mit derselben Farbe löslich und krystallisirbar. Die Mehrzahl derselben wird durch Behandlung der freien Säure mit den betreffenden Oxyden oder kohlensauren Salzen dargestellt, aus welchen letzteren sie die Kohlensäure leicht austreibt. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, namentlich die der Alkalien und alkalischen Erden, einige auch schon durch einen starken Schlag.

Trinitrophenylsaures Kali, $KO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, durch Sättigen der heissen Säurelösung mit Kalilauge erhalten, krystallisirt beim Erkalten derselben in gelben glänzenden Nadeln, die bei hinreichender Verdünnung und langsamem Abdampfen oft mehrere Zoll lang anschiessen. Die aus verdünnter Lösung erhaltenen Krystalle erscheinen im reflectirten Lichte bald roth, bald grün. Das Kalisalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und erfordert davon nicht weniger als 260 Theile; dagegen bedarf es nur 14 Theile kochendes Wasser zur Lösung, so dass eine siedend heiss gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei gesteht. Die Trinitrophenylsäure wird deshalb als Reagens auf Kali benutzt, welches sie selbst aus dem Chlorkalium und Salpeter abscheidet. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Beim Erhitzen färbt es sich, ohne weiter verändert zu werden, morgenroth, später schmilzt es und detonirt zuletzt unter Abscheidung von Kohle.

Trinitrophenylsaures Natron, $NaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, krystallisirt in goldglänzenden gelben Nadeln und unterscheidet sich von dem Kalisalz besonders durch grössere Löslichkeit in Wasser, von dem es 10 bis 14 Thle. von 15° C. bedarf.

Trinitrophenylsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, schiesst in achtseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen an, welche dem zwei- und zweigliedrigen System angehören, zuweilen auch in platten Nadeln oder kleinen Schuppen. Die Krystalle sind stark glänzend, gelblich oder röthlich, und spielen im Sonnenlicht mit allen Regenbogenfarben. Es ist leicht löslich in Wasser, aber schwer in Alkohol löslich.

Trinitrophenylsaurer Baryt: $BaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 5\,HO$. Aus der durch Kochen der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten oder nach dem Abdam-

pfen in gelben, harten, glänzenden, schiefen rectangulären Säulen oder in breiten Blättern. Es ist in Wasser leicht löslich. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert es 4 At. Krystallwasser, das fünfte Atom, wahrscheinlich mit etwas Säure, bei 150° C.

Ein in Wasser fast unlösliches, dunkelbraun gefärbtes basisches Barytsalz, wahrscheinlich $2\,BaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$, fällt mit etwas kohlensaurem Baryt verunreinigt nieder, wenn die neutrale Verbindung längere Zeit mit schwachem Barytwasser gekocht wird. Es bildet sich ebenfalls durch längeres Erhitzen des trocknen neutralen Salzes auf 350° C., bei welcher Temperatur es noch nicht explodirt, aber etwas Säure verliert. Wird es hernach mit Wasser ausgezogen, so bleibt ein braunes basisches Salz ungelöst zurück.

Trinitrophenylsaurer Strontian, $SrO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 5\,HO$, schiesst in harten, gelben, glänzenden Krystallen an, ist leicht in kaltem, noch mehr in heissem Wasser löslich, in kochendem absoluten Alkohol schwer löslich. Bei 100° bis 150° C. verliert es 4 At. Krystallwasser. In höherer Temperatur geht mit dem letzten Wasseratom zugleich Säure fort unter Bildung von basischem Salz.

Trinitrophenylsaurer Kalk, $CaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 5\,HO$, bildet gelbe, platte, vierseitige Nadeln, ist in Wasser leicht löslich und verhält sich beim Erwärmen wie das Strontiansalz.

Trinitrophenylsaure Magnesia, $MgO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 5\,HO$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in hellgelben platten Nadeln, und ist noch leichter in Wasser löslich als das Kalksalz. Alkohol entzieht ihm Krystallwasser und löst nur wenig davon auf.

Trinitrophenylsaures Manganoxydul, $MnO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$ $+ 8\,HO$, bildet braune Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur 3 At., bei 130° C. noch 4 At. Krystallwasser verlieren, dabei das letzte Wasseratom aber noch zurückhalten.

Trinitrophenylsaures Zinkoxyd: $ZnO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O +$ [illegible] HO. Die gelben durchsichtigen Krystalle verwittern leicht und verlieren an trockner Luft 3 At., bei 140° C. noch 4 andere Atome Wasser. Es wird dabei braun. Dieses braune Salz schmilzt unter kochendem Wasser zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Umrühren unter Wasseraufnahme zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Das letzte Wasseratom geht erst in höherer Temperatur zugleich mit etwas Säure fort. — Frei in der Lichtflamme erhitzt, entzündet es sich und fliegt brennend in der Luft umher unter Ausstossung eines schwarzen Rauchs. — Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Trinitrophenylsaures Kobaltoxydul: $CoO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$ $+ 5\,HO$. Wenn man die durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul einer siedenden wässerigen Lösung von Trinitrophenylsäure erhaltene lüssigkeit zur Trockne verdampft und den Rückstand mit siedendem bsoluten Alkohol auszieht, so schiesst beim Verdunsten der abfiltrirten lkohollösung jenes Salz aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man gelblich braune Nadeln, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Trinitrophenylsaures Nickeloxydul: $NiO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$ $+ 8\,HO$ (und $5\,HO$). Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung, die man durch Kochen von kohlensaurem Nickeloxydul mit heisser wässeriger Trinitrophenylsäure erhält, schiesst das Salz mit 8 At. Wasser in grünen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen an, unter gleichzeitigem EfflorescIren eines gelblich braunen Salzes mit 5 At. Krystallwasser. Das erstere verwittert an der Luft, verliert dabei 3 At. HO und ist dann in das braune Salz verwandelt. Bis 130° C. erhitzt, hält es noch 1 At. Wasser zurück. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Trinitrophenylsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 5\,HO$. Eine mit salpetersaurem Bleioxyd versetzte Lösung von Trinitrophenylsäure liefert beim langsamen Verdampfen jenes Salz in bei reflectirtem Lichte röthlichen, bei durchfallendem gelben Krystallen, die bei 100° C. 4 At. Wasser verlieren. Durch Fällen von überschüssigem trinitrophenylsauren Ammoniak mit salpetersaurem Bleioxyd wird es als gelber, pulveriger Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser und wässerigem Alkohol ziemlich löslich. Wird eine heisse Lösung des Ammoniaksalzes im Ueberschuss mit einer schwach sauren heissen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so scheidet sich hernach neutrales Bleioxydsalz mit 1 At. Krystallwasser in braunen Nadeln ab.

Ausser diesem sind noch mehrere andere basische Bleisalze bekannt. — Das Salz $2\,PbO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + HO$ fällt in gelben, talkähnlichen Schuppen nieder, wenn das Ammoniaksalz mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, oder wenn eine siedend heisse Lösung der Trinitrophenylsäure in eine siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd getropft wird. — Das Salz $3\,PbO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 3\,HO$ scheidet sich als hellgelber Niederschlag ab, wenn das Ammoniaksalz mit schwach angesäuerter Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt und dann ein wenig Ammoniak hinzugefügt wird. Der Niederschlag wird bei längerem Stehen krystallinisch und verwandelt sich in glänzende, talkartig sich anfühlende Schuppen. Wenn man jene Lösungen kochend mischt, und dann ebenfalls etwas Ammoniak hinzufügt, so fällt das Salz ohne Krystallwasser als gelbrothes, krystallinisches Pulver nieder. Dasselbe ist selbst in siedendem

Wasser fast ganz unlöslich. — Das Salz $5 PbO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O$ set[illegible] sich als dunkelgelbes, aus mikroskopischen Kryställchen bestehendes P[illegible]ver ab, wenn eine heisse Lösung von essigsaurem Bleioxyd durch [illegible] einen Ueberschuss von freiem Ammoniak enthaltende Ammoniaksalz [illegible] Trinitrophenylsäure versetzt wird.

Trinitrophenylsaures Bleioxyd mit essigsaurem Bleiox[illegible]. Wird eine heisse Lösung des Ammoniaksalzes mit heissem essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuss versetzt, so krystallisirt aus der von der kl[illegible] Menge des zuerst entstandenen Niederschlags abfiltrirten Flüssigkeit b[illegible] Erkalten das Doppelsalz $3 PbO . 2 C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O + PbO . C_4 H_3 O_3$ $+ 8 HO$ in hellgelben Blättchen. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird es zersetzt, essigsaures Bleioxyd löst sich auf und basisch trinitrophenylsaures Bleioxyd bleibt zurück.

Behandelt man jenes basische Doppelsalz mit Essigsäure, so kry[illegible]lisirt die neutrale Verbindung $PbO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O + PbO . C_4 H_3 O_3$ $+ 3 HO$ in dunklen Blättchen.

Trinitrophenylsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\}$ [illegible] $+ 5 HO$. Die durch Kochen der wässerigen Trinitrophenylsäure [illegible] kohlensaurem Kupferoxyd erhaltene Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen ein Gemenge von basischem und neutralem Salze, aus wel[illegible] heisser absoluter Alkohol nur das letztere auszieht. Dasselbe krystall[illegible] beim Verdampfen dieser Lösung in smaragdgrünen langen Nadeln [illegible] obiger Zusammensetzung. Es ist leicht löslich in Wasser, verwittert [illegible] der Luft und schmilzt bei 110° C. unter Verlust von 3 At. Wasser [illegible] einer braunen Masse, die erst bei 150° C. die letzten Antheile nebst etw[illegible] Säure verliert.

Trinitrophenylsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2 O$ $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O$, schiesst aus der Mischung siedend heisser Lösungen von trinitrophenylsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul, währe[illegible] des Erkaltens, in gelben vierseitigen Säulen an. Es ist sehr schwer [illegible]lich in kaltem Wasser, von dem es mehr als 1200 Thle. erfordert.

Trinitrophenylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O + H[illegible]$ Dieses im Wasser leicht lösliche Salz krystallisirt in gelben glänzend[illegible] Nadeln, wenn man Silberoxyd in wässeriger Säure löst, oder diese [illegible] salpetersaurem Silberoxyd versetzt und die Lösungen eindampft. [illegible] 100° C. geht das Krystallwasser fort. Stärker erhitzt, brennt es w[illegible] Schiesspulver ruhig ab.

Trinitrophenylsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3 NO_4 \end{matrix} \right\} O$

(Trinitranisol). Es gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem dinitrophenylsauren Methyloxyd (s. d. S. 417), und krystallisirt, in einer Mischung von Alkohol und Aether gelöst, beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in schwach gelb gefärbten, sehr glänzenden Tafeln. Auch Alkohol allein löst es, besonders kochender, in reichlicher Menge auf, und setzt beim Erkalten einen grossen Theil davon wieder ab. In Wasser ist es unlöslich, schmilzt zwischen 58° und 60° C. und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren. Von concentrirter heisser Salpetersäure wird es unverändert aufgenommen, und beim Erkalten krystallinisch wieder ausgeschieden. Auch concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme auf, ohne es zu zersetzen. Das trinitrophenylsaure Methyloxyd ist isomer mit der Chrysanisinsäure, $HO \cdot C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, oder $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} O$, welche sich mit jenem zugleich aus der Anisylsäure oder Nitranisylsäure durch Kochen mit rauchender Salpetersäure bildet und die entweder der Trinitrophenylsäure homolog, wie die erste Formel ausdrückt, oder eine Trinitrophenylsäure ist, welche 1 At. Wasserstoff des Radicals durch 1 At. Methyl substituirt enthält.

Es bildet sich durch Behandlung von phenylsaurem, nitro- und dinitrophenylsaurem Methyloxyd mit einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, ferner unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung, wenn man 1 Thl. Anisylsäure mit 15 Thln. jener Säuremischung gelinde erwärmt. Man hört auf zu erhitzen, sobald die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt. Sich selbst überlassen, scheiden sich alsdann zwei Schichten, deren obere ölige beim Erkalten fest wird. Giesst man darauf die gesammte Masse in viel Wasser, so sammelt sich das trinitrophenylsaure Methyloxyd auf dem Boden als ein schweres Oel an, welches schnell zu einer harten, hellgelben Masse erstarrt. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es vollends gereinigt. Letztere Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{HO \cdot C_{16}H_7O_5}_{\text{Anisylsäure}} + 3\,NO_5 = \underbrace{C_2H_3O \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O}_{\text{trinitrophenylsaures Methyloxyd}} + 2\,CO_2 + 3\,HO$$

Das trinitrophenylsaure Methyloxyd wird durch verdünnte Kalilauge und concentrirte Ammoniakflüssigkeit selbst beim Kochen nicht verändert. Aber eine mässig concentrirte Kalilauge färbt es augenblicklich dunkel rothbraun und bewirkt nach kurze Zeit fortgesetztem Kochen eine vollständige Zersetzung in trinitrophenylsaures Kali und wahrscheinlich Methyloxydhydrat. Cahours, welcher jenes Verhalten beobachtete, giebt an, dass die an das Kali gebundene Säure zwar gleiche

Zusammensetzung mit der Trinitrophenylsäure habe, aber in mehreren ihrer Eigenschaften, Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit und den äusseren Eigenschaften einiger Salze sich von ihr verschieden zeige. Er hält sie deshalb für eine besondere Säure, die er Pikranissäure nennt. Wenn man jedoch erwägt, wie wenig wahrscheinlich es ist, dass aus dem trinitrophenylsauren Methyloxyd durch Behandlung mit Kali eine andere Säure als die Trinitrophenylsäure abgeschieden werde, und dass früher in ganz gleicher Weise auch Schunk's Chrysolepinsäure auf Grund ähnlicher Differenzen in den Eigenschaften für eine von der Trinitrophenylsäure verschiedene Säure gehalten wurde, so erscheint es wohl erlaubt, das Resultat späterer Versuche zu anticipiren, und hier die Pikranissäure mit der Trinitrophenylsäure zu identificiren.

Analog dem nitro- und dinitrophenylsauren Methyloxyd wird das trinitrophenylsaure Methyloxyd durch alkoholische Lösung von Schwefelammonium in Dinitranisidin: $C_{14}H_7(NO_4)_2NO_2$, verwandelt.

Trinitrophenylsaures Aethyloxyd hat Mitscherlich durch mehrstündiges Kochen einer mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung von Trinitrophenylsäure in absolutem Alkohol erhalten, in einem Kolben, dessen Hals durch eine weite Glasröhre mit dem unteren Ende eines schräg stehenden Kühlapparates verbunden ist, so dass die Alkoholdämpfe condensirt wieder zurückfliessen. Auf Zusatz von Ammoniak und Wasser scheidet sich jene Verbindung in gelben Blättchen von bitterem Geschmack ab. Sie ist in Wasser unlöslich und wird auch von kaltem Alkohol wenig aufgenommen; kochender Alkohol löst sie leichter auf. Dieselbe schmilzt bei 94° C. und siedet unter Zersetzung bei 3[illegible].

Nitrodichlorphenylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}O$. — Sie krystallisirt in gelben, schiefen, rhombischen Säulen, die sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen. In einer Glasröhre schwach erhitzt, verpufft sie unter schwacher Feuererscheinung.

Sie entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dichlorphenylsäure. Laurent und Delbos haben geradezu das durch Behandlung des rohen Phenyloxydhydrats mit Chlorgas erhaltene Gemenge von Dichlor- und Trichlorphenylsäure mit Salpetersäure erhitzt, das Product mit wenig Wasser gewaschen und dann mit Ammoniak neutralisirt. Um das Ammoniaksalz von beigemengter brauner Materie zu befreien, soll man es mit Wasser kochen, und filtriren. Aus dem Filtrat scheidet sich dann auf Zusatz von Salpetersäure die Nitrodichlorphenylsäure krystallinisch ab; sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

Von ihren Salzen sind nur das Kali- und Ammoniumoxydsalz dargestellt.

Das nitrodichlorphenylsaure Kali, $KO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\\NO_4\end{matrix}\right\}O$, krystallisirt in gelben Blättchen, die bei auffallendem Lichte, je nachdem sie unter dem einen oder dem anderen Winkel betrachtet werden, gelb oder carmoisinroth erscheinen.

Das nitrodichlorphenylsaure Ammoniumoxyd, $H_4NO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\\NO_4\end{matrix}\right\}O$, bildet orangerothe Nadeln, welche sich bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren.

Bromdinitrophenylsäure.

Syn. Nitrobromphenissäure. — Von Laurent 1841 dargestellt.

Zusammensetzung: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O$. — Sie krystallisirt aus ätherischer Lösung in schwefelgelben, glänzenden, durchsichtigen, rhombischen Säulen, aus heisser alkoholischer und wässeriger Lösung in gelben Nadeln. Sie ist geruchlos, in kochendem Wasser nur wenig löslich, in kaltem fast unlöslich. Auch warme, concentrirte Schwefelsäure nimmt sie auf und lässt sie beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird sie zersetzt. Sie färbt die Haut gelb.

Diese Säure entsteht, nach Laurent, aus der Dinitrophenylsäure, wenn man sie mit Brom übergiesst und einige Minuten lang erhitzt; die erhaltene Auflösung gesteht dann beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wird zuerst mit etwas Alkohol gewaschen, und darauf in siedendem Aether gelöst. Lässt man diese Lösung in einem mit Papier bedeckten hohen Becherglase langsam verdunsten, so schiesst die Säure in regelmässigen Krystallen an.

Von kochender Salpetersäure wird sie in Trinitrophenylsäure verwandelt. Chlor wirkt selbst in der Wärme nur wenig darauf ein. In wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Barytwasser versetzt, färbt sie sich wie die Trinitrophenylsäure blutroth.

Wie die freie Säure haben auch ihre Salze grosse Aehnlichkeit mit der Trinitrophenylsäure und ihren Verbindungen. Dieselben sind meist in Wasser löslich, gelb, gelbroth oder roth gefärbt, und krystallisirbar; sie verpuffen beim Erhitzen oft unter Lichtentwickelung, jedoch nicht so heftig, wie die trinitrophenylsauren Salze. Sie werden durch Behandeln der Säure mit den Oxyden oder kohlensauren Metalloxyden leicht erhalten. Durch stärkere Säuren wird die Bromdinitrophenylsaure daraus gefällt.

Das bromdinitrophenylsaure Kali krystallisirt in gelben, seideglänzenden, in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslichen Blättchen.

Bromdinitrophenylsaures Ammoniumoxyd, H_4NO.

$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O + 4HO$, schiesst in gelben, achtseitigen Nadeln an. ... liert bei 100° C. sein Krystallwasser nicht vollständig; stärker erh... sublimirt das Salz selbst, grösstentheils unzersetzt, in glänzenden Nadeln.

Bromdinitrophenylsaurer Baryt, $BaO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O +$ $4HO$, bildet dunkelgelbe Nadeln, die bei 100° C. das Krystallw... vollständig verlieren und dann scharlachroth werden.

Das Kalksalz krystallisirt in gelben seideglänzenden Blättc... Auf frisch getrocknetes warmes Papier gelegt und im Vacuum w... dieselben unter Wasserverlust scharlachroth.

Bromdinitrophenylsaures Bleioxyd. Die neutrale V...dung ist noch nicht dargestellt, sondern nur zwei basische Salze.

In einer verdünnten kochenden Lösung von essigsaurem Bl... erzeugt eine ebenfalls heisse verdünnte Lösung des Ammoniaksalz... gleich einen pomeranzengelben Niederschlag von der Zusammensetz... $4PbO.3C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O$, und wenn man alsdann nach einigen Secun... die darüber stehende klare Flüssigkeit abgiesst, so krystallisirt d... während des Erkaltens das Salz: $2PbO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O + 2HO$ ... blassgelben, seideglänzenden Nadeln, deren Krystallwasser bei 10... entweicht.

Bromdinitrophenylsaures Ammoniak bewirkt in den Lösungen d... Salze von Kadmiumoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul, sowie von Ku... oxyd erst nach Zusatz von freiem Ammoniak einen Niederschlag.

Das Silbersalz scheidet sich beim Vermischen der Ammon... verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd als gelber durchscheinen... Niederschlag ab. Aus sehr verdünnten Lösungen erfolgt die Absch... dung erst allmälig und dann in zähen Fäden.

Aminitrophenylsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O + 2HO$. — Diese in k... tem Wasser wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether zieml... lösliche Säure krystallisirt in braunschwarzen Nadeln, deren Pul... gelb erscheint, und die bei 100° bis 110° C. 2 At. Krystallwasser verlier... — Sie bildet sich, nach Laurent und Gerhardt, wenn man eine L... sung von dinitrophenylsaurem Ammoniak mit Schwefelammonium (i... wässeriger Lösung?) gelinde erhitzt. Nach einigen Augenblicken e...

folgt eine lebhafte Reaction; die Flüssigkeit färbt sich intensiv dunkel, beinahe schwarz, und setzt beim Erkalten grosse, braunschwarze Nadeln ab (von gebildetem aminitrophenylsaurem Ammoniak?). Um dieselben zu reinigen, versetzt man die Flüssigkeit mit so viel Essigsäure, als zur Zersetzung des überschüssigen Schwefelammoniums eben hinreicht, kocht alsdann dieselbe auf und filtrirt. Was dann aus dem Filtrat sich krystallinisch abscheidet, wird wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, und liefert zuletzt die reine Säure von obiger Zusammensetzung. Die von Laurent und Gerhardt gemachte Beobachtung, dass aus der durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhaltenen dunkelrothen Flüssigkeit beim Abdampfen alles Ammoniak entweicht und dann nur die Säure auskrystallisirt, macht es erklärlich, weshalb das nach der beschriebenen Darstellungsweise gewonnene Product nicht aminitrophenylsaures Ammoniak, sondern Aminitrophenylsäure ist. Die aus der erwärmten Mischung von dinitrophenylsaurem Ammoniak und Schwefelammonium zuerst sich abscheidenden grossen braunschwarzen Nadeln sind aller Wahrscheinlichkeit nach das Ammoniaksalz der neuen Säure, woraus dann durch das wiederholte Umkrystallisiren das Ammoniak allmälig vollständig entweicht.

Von den Salzen der Aminitrophenylsäure sind nur das Kali- und Silbersalz genauer untersucht. In sehr auffallender Weise unterscheiden sich dieselben von den auf gleiche Weise dargestellten Salzen sowohl der Dinitrophenylsäure, wie auch der Amidinitrophenylsäure dadurch, dass dieselben saure Salze sind, ein Umstand, welcher Laurent und Gerhardt veranlasst hat, das Atomgewicht der Säure doppelt so hoch anzunehmen, als die obige Formel ausdrückt. Dieses abnorme Verhalten lässt eine Wiederholung jener Versuche wünschenswerth erscheinen.

Aminitrophenylsaures Kali: $KO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O + HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$. Die Säure löst sich in wässeriger Kalilauge mit tief braunrother Farbe auf, und beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sich das Kalisalz von der angegebenen Zusammensetzung in kleinen dunkelrothen, warzenförmigen Krystallen aus.

Aminitrophenylsaures Silberoxyd, $AgO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O + HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, fällt beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd als dunkel gelbbrauner Körper, aus den heissen Auflösungen in Krystallflittern nieder.

Das auf dieselbe Weise dargestellte Barytsalz bildet schöne roth-

braune, wenig im Wasser lösliche Nadeln; das **Kalksalz** fällt e-
nach einiger Zeit in Nadeln nieder. Das **Kupfersalz** ist ein gel...
grüner, das **Bleisalz** ein rothbrauner Niederschlag.

Amidinitrophenylsäure.

Syn.: **Pikraminsäure.** — Von **Gerhardt** 1853 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO.C_{12}H_4N_3O_9 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_{..}$

Diese interessante Verbindung, welche sich als Trinitrophenylsäure ...
trachten lässt, in deren Radical 1 At. Untersalpetersäure durch 1 ...
Amid substituirt ist, wird durch den gewöhnlichen Reductionspr...
unmittelbar aus dieser erhalten, wenn man eine kalte concentr...
Lösung derselben in Alkohol mit Ammoniak und hierauf mit Schwef...
wasserstoffgas sättigt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv r...
und setzt das Ammoniaksalz der gebildeten Säure als eine dunkelr...
krystallinische Masse ab. Beim Abdestilliren des Alkohols scheidet ...
Schwefel in reichlicher Menge und dann nach dem Erkalten noch ...
von jenem rothen Ammoniaksalz aus. Wird dasselbe in koche...
Wasser gelöst, und darauf die heiss filtrirte Flüssigkeit mit Essigsä...
versetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit die Amidinitrophenylsäure ...
granatrothen, glänzenden Nadeln aus:

$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{Trinitrophenylsäure}} + 6HS = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O}_{\text{Amidinitrophenylsäure}} + 4HO + 6S.$$

Sie besitzt einen schwach bitteren Geschmack, ist selbst in koch...
dem Wasser nur wenig löslich, aber leicht löslich in Alkohol und Ae...
Aus der Aetherlösung krystallisirt sie in gut ausgebildeten Rhombo...
Ihre Lösungen erscheinen selbst bei starker Verdünnung intensiv ge...
Bei der alkoholischen Lösung wird die Intensität der Farbe durch Z...
satz von einem Tropfen Ammoniak beträchtlich erhöht. Die Kryst...
schmelzen bei 165° C. Stärker erhitzt erfolgt Zersetzung, wobei ...
neben anderen Producten Cyanammonium bildet. Auf glühende Koh...
geworfen, verbrennen sie mit Lebhaftigkeit.

Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird sie mit ro...
Farbe unverändert aufgelöst, und aus der mit Wasser verdünnten L...
sung durch Zutröpfeln von Ammoniak wieder ausgeschieden. — C...
centrirte Salpetersäure verwandelt sie unter Entbindung von salpetr...
sauren Dämpfen in Trinitrophenylsäure.

Die Amidinitrophenylsäure verbindet sich leicht mit Basen ...
giebt zum Theil lösliche, gut krystallisirende Salze.

Amidinitrophenylsaures Kali, $KO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, kry...

sirt in rothen, durchsichtigen, verlängerten rhombischen Tafeln, welche in Wasser ziemlich, in Alkohol wenig löslich sind, und sich in ziemlich hoher Temperatur unter schwacher Verpuffung zersetzen.

Amidinitrophenylsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, entsteht unmittelbar aus der Trinitrophenylsäure durch Einwirkung von Schwefelammonium, oder durch Auflösen der reinen Amidinitrophenylsäure in überschüssigem Ammoniak. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in dunkel orangerothen Rhomboëdern; die alkoholische Lösung ist intensiv roth gefärbt. Die wässerige Lösung wird durch anhaltendes Kochen zersetzt, wobei sich ein braunes Pulver abscheidet. Das trockne Salz hält sich bei 100° C. unverändert, bei 135° C. verwittert es unter Verlust von Ammoniak und bei 165° C. schmilzt es. Bei noch höherer Temperatur tritt völlige Zersetzung ein.

Amidinitrophenylsaurer Baryt, $BaO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, scheidet sich aus einer mit gelöstem salpetersauren Baryt versetzten, heissen Lösung des Ammoniaksalzes, während des Erkaltens, in rothen glänzenden Nadeln aus. Es ist in Wasser und Alkohol kaum löslich, und lässt sich ohne Veränderung bis 200° C. erhitzen.

Amidinitrophenylsaures Kupferoxyd, $CuO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, wird durch Fällen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd als gelblich grüner, amorpher Niederschlag erhalten, welcher im Wasser und Alkohol unlöslich ist, beim Erhitzen schwach detonirt.

Amidinitrophenylsaures Silberoxyd, $AgO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, fällt beim Vermischen des gelösten Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als amorphes rothes Pulver nieder, welches weder in kaltem Wasser, noch in Alkohol löslich ist, beim Kochen mit Wasser aber zersetzt wird mit Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes. Es schwärzt sich an der Luft, färbt sich beim Erhitzen auf 140° C. dunkel und schmilzt bei 165° C.

Das Bleisalz fällt aus der alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd als orangefarbenes Pulver nieder; es ist in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein amorphes Pulver von der Farbe des Eisenoxydhydrats.

Phenylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)Cl$. — Es ist ein farbloses, leicht

bewegliches Liquidum von angenehmem, an den des Bittermandelöls erinnerndem Geruch, in Wasser und Ammoniak unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 136° C.

Dasselbe entsteht durch Zersetzung des Phenyloxydhydrats mittelst Phosphorperchlorid. Beide wirken unmittelbar auf einander unter Bildung von salzsauren Dämpfen und eines flüssigen Körpers, welcher aus einem Gemenge von Phenylchlorür und phosphorsaurem Phenyloxyd besteht, ausserdem auch noch Phosphoroxydchlorid enthält. Wird dies Gemenge für sich destillirt, so geht zuerst Phenylchlorür nebst Phosphoroxychlorid über, und das viel weniger flüchtige phosphorsaure Phenyloxyd bleibt zurück. Durch Behandlung des Destillats mit Wasser wird das Phosphoroxychlorid zerstört und das Phenylchlorür dann leicht rein erhalten. Jene Bildungsweise erhält durch nachstehende Gleichung einen einfachen Ausdruck: $5(C_{12}H_5O.HO) + 2PCl_5 =$

$$3C_{12}H_5O.PO_5 + 2C_{12}H_5Cl + 5HCl + P\begin{cases}O_2\\Cl_3\end{cases}.$$

Durch kochende Kalilauge wird, wie es scheint, das Phenylchlorür zersetzt. Mit festem Phenyloxyd-Natron behandelt, giebt es Chlornatrium und vermuthlich Phenyloxyd.

Das Phenyljodür wird auf ähnliche Weise wie das Chlorür dargestellt, und ist eine bei 190°C. siedende Flüssigkeit.

Phenylcyanür.

Syn.: Benzonitril. — Von Fehling 1844 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5N = (C_{12}H_5)C_2N$. — Es ist ein klares farbloses Liquidum von brennendem Geschmack und sehr angenehmem, dem Bittermandelöl so ähnlichem Geruch, dass beide durch den Geruch schwierig von einander zu unterscheiden sind. Es löst sich in kaltem Wasser nur wenig auf, theilt demselben jedoch seinen Geruch mit. Von kochendem Wasser bedarf es etwa 100 Theile zur Lösung; beim Erkalten derselben scheidet es sich in Oeltropfen wieder ab. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0073 bei 15° C. und es ist demnach nur wenig schwerer als Wasser. Da es sich beim Erwärmen stärker ausdehnt als letzteres, so beobachtet man, dass es auf heissem Wasser schwimmt. Es siedet bei 191°C., ist entzündlich, und brennt mit leuchtender russender Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 3,61.

Die Darstellung dieser interessanten Verbindung gelingt auf verschiedene Weise, am einfachsten, nach Fehling, durch wiederholte Destillation von krystallisirtem benzoësauren Ammoniumoxyd, welches sich dabei jedoch immer nur partiell in Wasser und Phenylcyanür zerlegt:

$$\underbrace{H_4NO.(C_{12}H_5)^\frown C_2,O_3}_{\text{benzoësaures Ammoniumoxyd}} = 4HO + \underbrace{(C_{12}H_5)C_2N}_{\text{Phenylcyanür}}$$

Wenn man jenes Salz in einer Retorte erhitzt, so schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser; darauf folgt eine reichliche Entbindung von freiem Ammoniak, während sich im Retortenhals ein aus Benzoësäure und benzoësaurem Ammoniak bestehendes Sublimat absetzt, und zuletzt, etwa nach einer Stunde, gehen mit Wasser Oeltropfen in die Vorlage über, welche unreines Phenylcyanür sind. Man erhält mehr davon, wenn man die ganze in der Vorlage und dem Retortenhals condensirte feste Masse in Wasser löst und die mit festem kohlensauren Ammoniak neutralisirte Lösung aus der Retorte nochmals destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht dann das schon vorhin gebildete Phenylcyanür zuerst über. Den Rückstand bringt man darauf zur Trockne, sublimirt aufs Neue und wiederholt die ganze Operation viele Male. Aus 12 Unzen Benzoësäure kann man durch diese freilich etwas langwierige Operation in mehreren Tagen einige Unzen unreines Phenylcyanür erhalten. — Um dasselbe zu reinigen, wird es mit schwach salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, dann noch einige Male mit warmem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich rectificirt.

Nach demselben Verfahren kann man das Phenylcyanür auch aus dem Benzamid: $(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_2(H_2N) = (C_{12}H_5)C_2N + 2HO$ gewinnen; oder auch, wenn man die Dämpfe von benzoësaurem Ammoniumoxyd oder Benzamid über erhitzten Baryt leitet, wobei dieser rothglühend wird. — Auch andere, durch ihre Verwandtschaft zum Wasser viel weniger hervorragende Körper entziehen dem Benzamid beim Erhitzen die Elemente von 2 At. Wasser unter Bildung von Phenylcyanür, z. B. die wasserfreie Benzoësäure, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_2(H_2N)}_{\text{Benzamid}} + 2\underbrace{[(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3]}_{\text{wasserfreie Benzoës.}} = \underbrace{(C_{12}H_5)C_2N}_{\text{Phenylcyanür}}$$

$$+ 2\underbrace{[HO\,.\,(C_{12}H_5)C_2, O_3]}_{\text{Benzoësäurehydrat}}$$

In ziemlich ansehnlicher Menge tritt das Phenylcyanür, nach von Uslar's und Limpricht's Beobachtung bei der trocknen Destillation von Hippursäure auf. Erhitzt man dieselbe in einer mit eingesenktem Thermometer versehenen Retorte, so erfolgt bei ohngefähr 130° C. Schmelzung derselben; bei 210° C. zeigt sich im Halse ein geringer Anflug von Benzoësäure und bei 240° C. geräth die Masse ins Sieden. Die sich hierbei verflüchtigenden Producte sind unreine, schwach roth gefärbte Benzoësäure und Phenylcyanür nebst Spuren von Blausäure.

In seinem Verhalten gegen heisse Kalilauge und verdünnte starke Säuren zeigt sich das Phenylcyanür den anderen organischen Cyanüren, z. B. dem Aethylcyanür, ganz analog. Indem es beim Erhitzen mit diesem die Elemente des Wassers assimilirt, verwandelt es sich in Benzoësäure und Ammoniak: $(C_{12}H_5)C_2N + KO.3HO = KO.(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3 + H_3N$. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das Cyan des Phenyl-

cyanürs direct gegen Sauerstoff, Chlor und andere Elemente auszutauschen. — Kalium und Natrium scheiden Cyan daraus ab, unter Bildung von anderen Producten. Wenn man es mit Kalium in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre erhitzt, so nimmt es, nach Bingley zuerst eine schön carminrothe Farbe an, und bei 240° C. bilden sich nadelförmige Krystalle. Aus dem erkalteten Producte zieht Wasser Cyankalium aus, und das ungelöst Bleibende giebt bei nachheriger Destillation ein schön grün gefärbtes Oel, welches schwach nach Phenyloxydhydrat riecht, und aus dem sich hernach wieder jene Krystalle aussondern. Diese lassen sich durch Behandeln mit Alkohol und Aether, und durch Sublimation reinigen, sind jedoch noch nicht näher untersucht. Möglicher Weise sind sie das noch unbekannte Phenyl. — Rauchende Salpetersäure verwandelt das Phenylcyanür in Nitrophenylcyanür.

Wird eine schwach ammoniakalische Auflösung des Phenylcyanürs in Alkohol mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so färbt sich dieselbe dunkelgelb, und wenn man sie bis zu einem Viertel ihres Volumens eingedampft hat, so scheidet sich hernach auf Zusatz von Wasser eine schwefelgelbe Substanz in Flocken aus, welche in kochendem Wasser vollkommen auflöslich ist und beim langsamen Erkalten in schwefelgelben Nadeln anschiesst. Diese von Cahours entdeckte Verbindung enthält die Elemente von 1 At. Phenylcyanür + 2 At. Schwefelwasserstoff und lässt sich demnach als eine Verbindung beider ansehen $= (C_{12}H_5)C_2N + 2HS$. Man könnte sie auch als Benzamid $(C_{12}H_5)C_2, O_2(H_2N)$ betrachten, dessen beide Sauerstoffatome durch 2 At. Schwefel ersetzt sind $= (C_{12}H_5)^\frown C_2, S_2(H_2N)$. — Von Quecksilberoxyd wird sie beim Erhitzen in Schwefelquecksilber und Phenylcyanür verwandelt. Kalium zerlegt sie unter Bildung von Schwefelkalium und Cyankalium.

Nitrophenylcyanür (Nitrobenzonitril), $\left(C_{12}\begin{cases}H_4\\NO_4\end{cases}\right)^\frown C_2N$, ist das schon erwähnte Substitutionsproduct des Phenylcyanürs, welches durch gelindes Erwärmen des letzteren mit rauchender Salpetersäure entsteht, wobei vollständige Auflösung erfolgt. Es ist hierbei für das Gelingen der Darstellung von grosser Wichtigkeit, dass die Einwirkung nicht zu lange dauere, da sonst weitere Zersetzungsproducte gebildet werden. Auf nachherigen Zusatz von Wasser fällt dann das Nitrophenylcyanür als fester weisser Körper nieder. Dasselbe ist in concentrirten Säuren löslich, und durch Wasser wieder daraus fällbar. Auch heisses Wasser löst es in beträchtlicher Menge, und setzt es beim Erkalten in kleinen, weissen seideglänzenden Nadeln ab. Beim Erhitzen zerfällt es unter Bildung eines stark zum Husten reizenden Dampfes und unter Hinterlassung von Kohle. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Kalilauge wird es, analog dem Phenylcyanür, in Nitrobenzoësäure und Ammoniak zerlegt. — Es ist bemerkenswerth, dass sich jene Verbindung nicht, wie die zuerst beschriebene Bildungsweise des Phenylcyanürs vermuthen lässt, durch Destillation von nitrobenzoësaurem Ammo-

niumoxyd erzeugt; man erhält hierbei als Zersetzungsproduct nur Nitrobenzamid.

Phenylwasserstoff.

Syn.: Benzol, Benzin. Diese Verbindung ist im Jahre 1825 von Faraday im Oel von comprimirtem Oelgas beobachtet, später von Mitscherlich als Zersetzungsproduct der Benzoësäure entdeckt. — Statt der rationellen Bezeichnung Phenylwasserstoff werde ich mich im Nachfolgenden meist des kürzeren Namens Benzol bedienen, der sich auch in der chemischen Sprache bereits das Bürgerrecht erworben hat.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6 = (C_{12}H_5)H$. — Das Benzol ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, charakteristischem Geruch, welche bei 0° fest wird, und zwar in prächtigen gekreuzten Blättchen von vollkommener Durchsichtigkeit krystallisirt, die sich zu farrenkrautähnlichen Massen vereinigen, mit zahlreichen, im rechten Winkel auf der ursprünglichen Axe stehenden Aesten. Die Krystalle schmelzen erst wieder bei + 5° C. Es ist in Wasser beinahe unlöslich, mit Alkohol und Aether sehr leicht mischbar, und ist andererseits selbst ein vorzügliches Lösungsmittel für verschiedene Substanzen: fette Oele, Wachs, Kautschuk, Gutta Percha u. a. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,899, seine Dampfdichte 2,6. Es siedet constant bei 80,4° C., ist sehr leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender Flamme.

Wie der Methylwasserstoff gehört auch der Phenylwasserstoff zu denjenigen Verbindungen, welche unter den Producten der trocknen Destillation kohlenstoffreicher Körper fast nie fehlen. In reichlicher Menge bildet sich dieser Kohlenwasserstoff bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen, und ist dann neben vielen anderen Producten in dem flüssigen Theeröl enthalten. Durch oft wiederholte Rectification desselben, wobei man immer die flüchtigeren Producte gesondert auffängt, wird es von ziemlicher Reinheit erhalten. Ein solches Product, welches gegenwärtig unter dem Namen Photogen als Leuchtmaterial Anwendung findet, wird fabrikmässig gewonnen, und ist zu mässigem Preise in dem Handel zu haben; es dient am besten zur Darstellung des reinen Benzols. Zu diesem Zwecke muss man dasselbe durch öfteres Schütteln zuerst mit starker Kalilauge, dann mit Schwefelsäure, und zuletzt mit reinem Wasser von den beigemengten Säuren (Phenylsäure) und Basen (Anilin und andere) befreien. Man entfernt hierdurch zugleich eine harzartige Substanz, durch welche sich ein sonst farbloses Benzol nach längerem Stehen bräunt. Das hernach durch Aetzkalk oder Chlorcalcium wieder entwässerte Product ist nun mit eingesenktem Thermometer wiederholt der fractionirten Destillation zu unterwerfen, bis man ein zwischen 80° und 85° C. siedendes Gemisch von Benzol mit etwas Toluol erhält. Da ersteres die dem letzteren abgehende Eigenschaft besitzt, unter 0° zu erstarren, so lässt man dasselbe bei starker Kälte ausfrieren, giesst den flüssig gebliebenen Theil ab, presst dann die Krystallmasse in der Kälte

zwischen Fliesspapier rasch aus, lässt sie hernach wieder zerfliess[illegible] wiederholt die Operation, wenn das Product noch keine constante S[illegible] temperatur hat, noch einmal. Es ist leicht, sich auf obige Weise g[illegible] Quantitäten reines Benzol zu bereiten. Die den Siedepunkt des [illegible] chen unreinen Benzols erhöhenden Stoffe sind meist dem Benzol [illegible] liche und homologe Verbindungen, Toluol, Xylol, Cumol u. a., die [illegible] ebenfalls durch vielfache fractionirte Destillationen trennen und rein [illegible] stellen lassen.

In Folge der Flüchtigkeit des Benzols enthält das bei der L[illegible] gasfabrikation gewonnene Gasgemenge immer eine kleine Menge dav[illegible] Dampfform aufgelöst, welche sich durch starken Druck in flüssiger F[illegible] sowie durch starke Kälte in fester Gestalt daraus abscheidet. Da[illegible] kommt es, dass die eisernen Gasleitungsröhren der Leuchtgasfab[illegible] da wo sie nicht tief genug in den Boden gelegt werden können [illegible] wo sie dicht unter dem Pflaster einer Brücke hinlaufen), im [illegible] Winter sich nicht selten verstopfen. In diesen Fällen lässt s[illegible] krystallisirte Benzol am besten durch Einspritzen von starkem A[illegible] auflösen.

Wir haben S. 274 gesehen, dass sich die Essigsäure beim E[illegible] mit Natron-Kalk geradeauf in Methylwasserstoff und Kohlensäure [illegible] tet. Man darf hiernach vermuthen, dass wenn es eine Säure giebt, [illegible] che zu dem Phenylwasserstoff in der nämlichen Beziehung steht, w[illegible] Essigsäure zum Methylwasserstoff, dieselbe bei gleicher Behandlung [illegible] Kohlenwasserstoff liefert. Eine solche Säure kennen wir in der B[illegible] säure: HO . $(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3$. In der That zerfällt die Benzoësäure, [illegible] Mitscherlich schon vor langer Zeit beobachtet hat, in Benzol [illegible] lensäure, wenn man sie mit der dreifachen Gewichtsmenge Ka[illegible] oder besser mit Natron-Kalk, innig gemengt, in einer Retorte über [illegible] Feuer erhitzt. Die Kohlensäure bleibt hierbei mit dem Kalk oder N[illegible] verbunden, und das Benzol destillirt mit Wasserdämpfen in die ab[illegible] lende Vorlage über. Durch Schütteln mit reinem Wasser, T[illegible] über Chlorcalcium und Rectification wird es rein erhalten. Gew[illegible] ist die so bereitete Verbindung noch mit etwas Naphtalin verun[illegible] welches durch secundäre Zersetzung des Benzols entsteht, da [illegible] Dämpfe desselben mit den zuletzt glühend heissen Wänden der R[illegible] in Berührung kommen. — Uebrigens bedarf es zur Bildung von B[illegible] aus Benzoësäure nicht nothwendig der Gegenwart einer alkalischen Ba[illegible] sis; dasselbe entsteht auch dann, obwohl weniger rein und in viel [illegible] gerer Menge, wenn man die Dämpfe der Benzoësäure durch ei[illegible] Glasstücken gefüllte und bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Gla[illegible] leitet.

Verwandlungen des Phenylwasserstoffs. Das Benzol [illegible] hört zu denjenigen organischen Körpern, welche sich durch grosse [illegible] ständigkeit auszeichnen, und wird nur durch einige wenige der an[illegible] tigsten wirkenden chemischen Agentien afficirt. Sowohl der freie S[illegible]

stoff, wie überhaupt die meisten Oxydationsmittel lassen es unverändert. Ferner sind wässerige wie alkoholische heisse Kalilauge, selbst schmelzendes Kalihydrat, und Kalium ohne Einwirkung darauf.

Chlor wird vom Benzol, namentlich unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, in grosser Menge aufgenommen und verbindet sich damit zu Dichlorphenylchlorür-Trichlorwasserstoff: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl \cdot 3\,HCl$. — Aehnlich wirkt Brom.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es je nach der Dauer der Einwirkung in Phenylnitrür: $(C_{12}H_5)\,NO_4$, oder Nitrophenylnitrür: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$. — Rauchende Schwefelsäure löst das Benzol unter starker Erhitzung auf und vereinigt sich damit zu Phenyldithionsäure: $HO.(C_{12}H_5)^\frown S_2, O_5$, welche wir später unter den gepaarten organischen Schwefelradicalen kennen lernen werden. Zugleich entsteht dabei noch eine zweite Verbindung, das Phenylthionoxyd, $(C_{12}H_5)\,SO_2$, welche sich in reichlicherer Menge durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzol erzeugt.

Da der Phenylwasserstoff, wie vorhin erwähnt ist, durch rauchende Salpetersäure sich leicht in Phenylnitrür verwandelt, und dieses wieder durch Wasserstoff im *status nascens* vollständig in eine organische Salzbasi, das Phenylamin, übergeführt wird, welche letztere sich durch die purpurviolette Farbe zu erkennen giebt, die eine Lösung von Chlorkalk damit erzeugt, so lassen sich kleine Mengen von Benzol, selbst da, wo es mit anderen Körpern gemengt vorkommt, leicht nachweisen. Nach Hofmann verfährt man dabei am zweckmässigsten auf folgende Weise. Ein Tropfen Benzol wird mit starker rauchender Salpetersäure übergossen und, wenn die Mischung eine strohgelbe Farbe angenommen hat, eine grosse Menge von Wasser zugesetzt. Um die hierbei sich ausscheidenden ölartigen Tröpfchen von Phenylnitrür (Nitrobenzol) zu sammeln, schüttelt man das Ganze in einem Probirröhrchen mit dem halben Volumen Aether, giesst diesen, nachdem er sich oben wieder klar abgeschieden hat, und der nun das Oel aufgelöst enthält, von der unteren wässerigen Flüssigkeit ab, und fügt demselben eine Mischung von gleichen Volumina Alkohol und Schwefelsäure hinzu. Wirft man alsdann in diese saure Mischung einige Körner granulirtes Zink, und lässt die hierdurch bewirkte Wasserstoffgasentwickelung etwa fünf Minuten andauern, so ist der grösste Theil des Phenylnitrürs in Phenylamin übergegangen. Man übersättigt nun mit Kali, um das letztere aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure abzuscheiden, und schüttelt von Neuem mit Aether, welcher das freie Phenylamin, wie zuvor das Phenylnitrür, auflöst. Es genügt, einen Tropfen dieser Lösung auf einem Uhrglase durch freiwillige Verdunstung von Aether zu befreien und mit etwas gelöstem unterchlorigsauren Kalk zu versetzen, um sogleich die purpurvioletten Wolken zu erhalten, die das Phenylamin charakterisiren.

Wo das Benzol mit anderen Körpern gemischt vorkommt, ist bei Anstellung jener Prüfung Sorge zu tragen, dieselben so viel als möglich zu entfernen. Näheres darüber findet sich in den Annalen der Chem. Bd. 55, S. 203 angegeben.

Abkömmlinge des Phenylwasserstoffs.

Fast alle zuvor namhaft gemachte Verbindungen, welche aus dem Benzol durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure hervorgehen, stehen hinsichtlich ihrer Zusammensetzungsweise zu diesem in sehr naher Beziehung, so dass wir sie als nächste Verwandte desselben leicht erkennen.

Dichlorphenylchlorür-Chlorwasserstoff.

Syn. Chlorbenzol. — Ist 1835 von Mitscherlich entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6Cl_6 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl \cdot 3\,HCl$. — Die feste Verbindung setzt sich aus dem Benzol in Krystallen ab, wenn man dasselbe mit Chlorgas sättigt, wozu übrigens die Mitwirkung des Sonnenlichtes nicht durchaus nothwendig ist. Es erhitzt sich dabei nicht unbeträchtlich und muss daher nach begonnener Einwirkung des Chlors von aussen abgekühlt werden. Da das Chlorbenzol die gleiche Anzahl Kohlenstoff- und Wasserstoffatome besitzt, wie das Benzol, so dürfte bei obiger Reaction Salzsäure nicht frei werden. Dennoch erzeugt das Chlor mit dem Benzol chlorwasserstoffsaure Dämpfe in reichlicher Menge, woraus hervorgeht, dass jene Verbindung nicht das einzige Product ist, welches hierbei entsteht. In der That erhält man neben jenen Krystallen noch einen flüssigen ölartigen Körper, welcher wahrscheinlich der Hauptsache nach, aus Dichlorphenylchlorür besteht.

Das Dichlorphenylchlorür-Chlorwasserstoff, durch Decantation und Auspressen zwischen Fliesspapier von den liquiden Beimengungen so viel als möglich befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt, schiesst in farblosen Prismen an; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich, schmilzt bei 132° C., siedet bei 288° C., erleidet dabei indess eine partielle Zersetzung unter Bildung von Dichlorphenylchlorür und Chlorwasserstoffsäure. Vollständig erfolgt dieselbe durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl \cdot 3\,HCl + 3\,KO = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl + 3\,KCl + 3\,HO$.

In seinem Verhalten gegen Chlor zeigt der Phenylwasserstoff eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Vinylwasserstoff, nur mit dem Unterschiede, dass bei jenem das Chlor gleich mehrere Wasserstoffatome substituirt, und dass das erzeugte Dichlorphenylchlorür, nicht wie das correspondirende Dichlorvinylchlorür, sich bloss mit einem, sondern mit drei Atomen Chlorwasserstoff vereinigt. Unter den Abkömmlingen des Naph-

ıs werden wir später auch solche ähnliche Verbindungen mit zwei meu Chlorwasserstoff kennen lernen. Jene Analogie offenbart sich er auch in dem gleichen Verhalten gegen alkoholische Kalilauge, welche ı Dichlorphenylchlorür-Chlorwasserstoff mit derselben Leichtigkeit darin als solche vorhandenen drei Chlorwasserstoffatome entzieht, ie der correspondirenden Vinylverbindung das eine Salzsäureatom reisst.

Wenn man bloss die atomistische Zusammensetzung des Chlorbenls, $C_{12}H_6Cl_6$, ins Auge fasst, so kann dieselbe durch noch einfachere ormeln, C_2HCl oder $C_2H_2Cl_2$, ausgedrückt werden, welche letztere sammensetzung der des Chlorvinylchlorürs, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$, entspricht. Man nnte das Chlorbenzol auch nach der Formel $(C_4H)Cl.HCl$, und das e Hälfte der Chlor- und Wasserstoffatome weniger enthaltende Product r Zersetzung durch Kali als $(C_4H)Cl$ betrachten. Indess spricht soohl die Bildungsweise wie auch die hohe Siedetemperatur viel mehr für i höheres Atomgewicht, und zwar für die Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl\,.\,3\,HCl$.

Dichlorphenylchlorür.

Syn.: Chlorbenzid. — Zusammensetzung: $C_{12}H_3Cl_3 = \left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl$. Wie zuvor bemerkt, bildet sich dieser Körper als Nebenduct bei der Darstellung der vorigen Verbindung, sowie auch bei der tillation derselben, und durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. ı leichtesten gewinnt man ihn daraus durch Destillation mit überssigem Baryt oder Kalkhydrat. Er geht dann als eine farblose ölare Flüssigkeit über, die durch Schütteln mit Wasser, Trocknen über lorcalcium und Retification rein erhalten wird. Das Dichlorphenylrür ist in Wasser unlöslich und sinkt darin zu Boden, leicht löslich Alkohol, Aether und Benzol. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,457 7°C. Seine Dampfdichte ist gleich 6,37 gefunden. Es siedet bei 0°C. Von Chlor, Brom, Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. in Verhalten gegen Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Amniak bleibt noch zu prüfen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es mit sem interessante Zersetzungsproducte liefert, mit Ammoniak vielleicht chlorphenylamin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Dibromphenylbromür-Bromwasserstoff.

Brombenzol. — Zusammensetzung: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}Br.3HBr$. Daslbe entsteht, wenn man eine Mischung von Benzol und Brom dem dicten Sonnenlichte aussetzt, wobei dieselbe zuletzt erstarrt und sich in

ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver verwandelt, wel... Wasser unlöslich ist und auch in siedendem Aether sich nur we... Beim Verdunsten desselben setzt sich die neue Verbindung in ni... pischen schiefen, rhombischen Säulen ab. Auch Alkohol nimmt ... nig davon auf. In seinem Verhalten beim Erhitzen für sich, ... alkalischen Basen stimmt es mit der obigen Chlorverbindung ... ein. Das durch Destillation mit Kalk- oder Barythydrat erhalten... duct ist, nach Mitscherlich, ein stark riechendes Oel.

Das Dibromphenylbromür: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}Br$, hat Lassaigne ... Kochen der Bromwasserstoffverbindung mit alkoholischer Kalilauge ... ten. Wenn man das durch Wasser ausgefällte Oel in Aether löst, die L... verdunstet und den Rückstand stark erkältet, so verwandelt er si... eine aus Krystallnadeln bestehende feste Masse, woraus man nach A... pressen zwischen Fliesspapier und nochmaliger Krystallisation aus A... die reine Substanz in seideglänzenden, sehr leicht schmelzbaren u... verändert sublimirbaren Nadeln gewinnt.

Phenylthionoxyd.

Syn.: Sulfobenzol, Sulfobenzid. Von Mitscherli... deckt.

Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)SO_2$. — Wasserfreie Schwe... und Benzol verbinden sich, ohne dass schweflige Säure frei wird, z... zähen Flüssigkeit, welche sich in wenig Wasser vollständig au... auf Zusatz von viel Wasser das Sulfobenzol als feste krystallinis... stanz fallen lässt. Dasselbe wird durch Auswaschen mit Wasser ... der anhängenden Säure befreit und durch Umkrystallisiren aus A... vollständig gereinigt. Doch ist die Ausbeute nur immer gering; ... beträgt etwa nur 5 bis 6 Procent vom angewandten Benzol.

Aus der Aetherlösung schiesst dasselbe in ziemlich grossen, ... und geschmacklosen Krystallen an. Es ist in Wasser unlöslich, in Al... hol und Aether löslich, schmilzt bei 100°C. zu einer klaren farbl... Flüssigkeit, siedet bei einer ziemlich hohen, den Siedepunkt des Q... silbers übersteigenden Temperatur. Kalilauge verändert es auch be... Kochen nicht. Die stärkeren Säuren lösen es, lassen es aber nach ... satz von Wasser unverändert wieder fallen. Mit concentrirter Schw... säure verbindet es sich beim Erhitzen zu einer Säure, die mit Bary... lösliches Salz liefert, wahrscheinlich Phenyldithionsäure: $HO.(C_{12}H...$ O_5, nämlich: $(C_{12}H_5)SO_2 + HO.SO_3 = HO.(C_{12}H_5)^\frown S_2O_5$. — C... und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein. F... bei seiner Siedetemperatur erfolgt Zersetzung unter Bildung von C... benzol (resp. Brombenzol).

Phenylnitrür.

Syn.: Nitrobenzol, Nitrobenzid. — Von Mitscherlich entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)NO_4$. — Diese durch ihren intensiven Bittermandelölgeruch ausgezeichnete Verbindung ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von süssem Geschmak, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether dagegen in allen Verhältnissen mischbar. Dieselbe hat 1,209 specifisches Gewicht bei 15°C., siedet bei 213°C. und destillirt unverändert über. Bei — 3°C. wird sie fest und krystallisirt dabei in Nadeln. Ihre Dampfdichte ist gleich 4,4 gefunden (Mitscherlich), die berechnete beträgt 4,27. Die grosse Aehnlichkeit, welche das Nitrobenzol im Geruch mit dem Bittermandelöl hat, gestattet, davon in der Parfümerie eine ausgedehnte Anwendung zu machen, zumal da es zu einem verhältnissmässigen sehr billigen Preise bereitet werden kann.

Seine Darstellung gelingt sehr leicht durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure. Am besten trägt man jenes in kleinen Portionen nach und nach in die kalte und von Aussen abzukühlende Säure, welche es auflöst und dann sogleich in Nitrobenzol verwandelt, worauf man die klare homogene Mischung noch gelinde erwärmt. Das erzeugte Nitrobenzol scheidet sich nach dem Erkalten, vollständiger auf Zusatz von Wasser, als ein gelblich gefärbtes, darin untersinkendes Liquidum ab. Durch Waschen, zuerst mit schwach alkalischem, hernach mit reinem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification wird es völlig gereinigt. Etwa unzersetzt gebliebenes Benzol kann, da dies viel flüchtiger ist, durch fractionirte Destillation leicht entfernt werden. — Nach Mulder soll sich das Nitrobenzol auch durch Destillation von nitrobenzoësaurem Silberoxyd bilden.

Das Nitrobenzol wird durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, noch besser durch Behandlung mit einer heissen Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure in Dinitrobenzol, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$ (Nitrophenylnitrür), verwandelt. — Verdünnte Schwefelsäure lässt es unverändert; concentrirte löst es in der Kälte und zerstört es beim Erhitzen unter Schwärzung und Entbindung von schwefliger Säure. — Chlor und Brom wirken in der Kälte nicht darauf ein. — Wasserstoff im *status nascens* oder Schwefelwasserstoffgas, wenn man es in eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung von Nitrobenzol leitet, verwandeln dasselbe leicht und vollständig in Phenylamin (Anilin). — Wird Kalium mit Nitrobenzol erhitzt, so erfolgt eine sofortige Detonation und totale Zerstörung. — Wässerige Kalilauge lässt es unverändert. Aber alkoholische Kalilauge verändert es, indem dieselbe unter Erhitzung sogleich eine rothbraune Farbe annimmt, und beim Erkalten schiesst ein fester Körper in schwefelgelben Krystallen daraus an, welcher den Namen Azoxybenzid erhalten hat (s. d. weiter unten).

Nitrophenylnitrür (Dinitrobenzol).

Zusammensetzung: $\left(C_{12}\begin{cases}H_4\\NO_4\end{cases}\right)NO_4$. — Wenn man Benzol
Nitrobenzol tropfenweise in eine Mischung von gleichen Theilen co
trirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure fliessen lässt, so
die Flüssigkeiten sich noch mit einander mengen, und dies Gemenge ei
Minuten lang im Sieden erhält, so erstarrt dasselbe beim Erkalten d
gebildetes Dinitrobenzol zu einem dicken Krystallbrei (Muspratt
Hofmann). Nach Deville bildet es sich ebenfalls durch lange a
tendes Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure allein. — Dur
Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, erhält man e
langen glänzenden Nadeln, die bei 100° C. schmelzen. Es ist in Wa
unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich.

Wird seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas ges
nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe an, und durch E
von Schwefelwasserstoff verwandelt es sich unter reichlicher Absch
von Schwefel in Nitrophenylamin: $C_{12}\begin{cases}H_4\\NO_4\\H_2\end{cases}N$ (Nitranilin).

Zu den obigen Phenylverbindungen stehen einige andere V
dungen von noch unbekannter Constitution in näherer Beziehung, d
Beschreibung hier den geeignetsten Platz findet. Es sind diese da
vor schon erwähnte Azoxybenzid, ferner das Azobenzid, die Oxy
säure, die Oxypikrinsäure, so wie das Chinon mit seinen Abkömm
und das Kreosot.

Azoxybenzid.

Mit diesem Namen hat Zinin den S. 443 bereits erwähnten K
belegt, welcher aus dem Nitrobenzol durch Behandlung mit alkohol
Kalilauge entsteht.

Zusammensetzung: $C_{12}H_5NO$ oder $C_{24}H_{10}N_2O_2$. — Das Azox
benzid krystallisirt in glänzenden, schwefelgelben, vierseitigen Nad
welche aus der Lösung in Aether oft in einer Länge von 1 Zoll u
$^1/_2$ Linie dick anschiessen. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wa
unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; reagirt neutral, schmilzt b
36° C. und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Ma
Es lässt sich nicht unverändert destilliren.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht auf folgende Weise. E
Auflösung von 1 Thl. Nitrobenzol in 8 bis 10 Thln. starkem Alko
wird mit 1 Thl. festem Kalihydrat versetzt; sie färbt sich sogleich br
roth und erhitzt sich bis zum Sieden. Man erhält die Flüssigkeit ei
Minuten auf dieser Temperatur und lässt erkalten. Das Azoxyb

scheidet sich dann auf dem Boden des Gefässes in gelben Krystallen ab. Man erhält noch mehr davon, wenn man die abgegossene Mutterlauge durch Destillation concentrirt, bis sie sich in zwei Flüssigkeitsschichten getheilt hat, eine obere, ölartige braune, und eine untere wässerige, welche Kalihydrat, kohlensaures Kali und ein braunes, in Alkohol fast unlösliches Kalisalz enthält. Die obere Schicht wird davon abgenommen, und durch Schütteln mit Wasser gereinigt. Sie erstarrt dann nach einigen Stunden zu einer Masse nadelförmiger Krystalle von Azoxybenzid, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Die ihm oft hartnäckig anhängende braune Materie kann durch Einleiten von etwas Chlor in die warme alkoholische Lösung leicht zerstört werden. Man erhält auf diese Weise etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Nitrobenzols an Azoxybenzid. Was hierbei aus den drei Sauerstoffatomen wird, die jenes mehr enthält als dieses, ist ungewiss. Möglicher Weise bemächtigt sich ihrer der Alkohol und verwandelt sich damit in Aldehyd, welches mit dem Kali zu braunem Aldehydharz wird. Nach Hofmann's Beobachtungen scheint gleichzeitig Oxalsäure gebildet zu werden.

Welcher Classe von Verbindungen das Azoxybenzid angehört, lässt sich zur Zeit noch nicht bestimmen. Die Formel: $C_{12}H_5NO$ könnte vermuthen lassen, dass es Phenyl in einfacher Verbindung mit NO enthalte, indessen hat eine solche Annahme in dem chemischen Verhalten desselben keinerlei Unterstützung gefunden. Es ist sogar wahrscheinlicher, dass jene Verbindung in einem Atom die doppelte Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen enthält, wie das Phenyl. Wenigstens spricht hierfür die Zusammensetzung des durch Salpetersäure daraus entstehenden Substitutionsproductes, des Nitroazoxybenzids.

Der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt das Azoxybenzid hauptsächlich in Azobenzid, $C_{12}H_5N$, und Phenylamin, $C_{12}H_7N$, welche anfangs gemengt, als ein ölartiges braunes, hernach butterartig erstarrendes Destillat in die Vorlage übergehen. Zuletzt sublimirt Azobenzid allein ohne Beimengung von Phenylamin. Welche Verbindung hierbei der Sauerstoff des Azoxybenzids eingeht, ist nicht ermittelt. — Kochende wässerige, wie alkoholische Kalilauge, verdünnte Säuren und Chlor sind ohne Einwirkung darauf. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brandgelber Farbe; Wasser scheidet es hernach als grünliches, hernach erstarrendes Oel wieder ab. — Durch Behandlung mit Schwefelammonium entsteht daraus eine organische Salzbase, das Benzidin. — Kochende Salpetersäure verwandelt es, nach Laurent und Gerhardt, in

Nitroazoxybenzid: $C_{24}H_9(NO_4)N_2O_2$, eine gelbe, in kochendem Alkohol und Aether wenig lösliche, daraus in gelben krystallinischen Flocken sich abscheidende Substanz. Aus heisser Salpetersäure, worin sie in ziemlicher Menge löslich ist, schiesst sie beim Erkalten in gelben Nadeln an. Alkoholische Kaliflüssigkeit löst dieselbe in der Wärme mit

rothbrauner Farbe, ohne Entbindung von Ammoniak, und auf Zusatz von Wasser schlägt sich dann ein gelblich rothes Pulver nieder, welches in Alkohol und Aether beinahe unlöslich ist, aber aus Terpentinöl krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist nicht genau ermittelt, es enthält jedoch weniger Sauerstoff, als die Nitroverbindung, woraus es entstanden ist.

Azobenzid,

auch Stickstoffbenzid, ist das neben Phenylamin durch trockne Destillation des Azoxybenzids entstehende flüchtige Product genannt.

Zusammensetzung: $C_{12}H_5N$ oder $C_{24}H_{10}N_2$. — Das Azobenzid ist ein fester Körper und wird aus der ätherischen Lösung durch freiwillige Verdunstung in grossen rothen Krystallen erhalten. Es ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, welches davon gelb gefärbt wird, und beim Erkalten sich trübt. Alkohol und Aether lösen es in ziemlicher Menge, und setzen es beim Verdunsten in Krystallen ab. Ammoniak, concentrirte Kalilauge und Salzsäure nehmen nur wenig davon auf. Es schmilzt bei 65° C., siedet bei 193° C. und destillirt unverändert über.

Um das, wie schon bemerkt, durch trockne Destillation des Azoxybenzids gebildete Azobenzid von dem zugleich übergehenden Phenylamin zu trennen, behandelt man das erhaltene rothbraune Destillat mit verdünnter Schwefelsäure, welche letzteres auflöst, jenes aber als feste Substanz zurücklässt. Um es völlig zu reinigen, presst man es zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt es aus Aether um. — Anstatt das reine Azoxybenzid zu seiner Darstellung zu verwenden, verfährt man zweckmässiger so, dass man unmittelbar die Mischung von Nitrobenzid mit alkoholischer Kalilösung, wie S. 444 zur Bereitung des Azoxybenzids angegeben ist, destillirt und, nachdem der grösste Theil des Alkohols übergegangen ist, die Vorlage wechselt. Die dann zuletzt übergehende rothe Flüssigkeit, das Gemenge von Azobenzid und Phenylamin, wird wie schon erwähnt, mit Schwefelsäure u. s. w. behandelt. Der chemische Vorgang bei dieser Zerlegung des Azoxybenzids ist noch nicht gehörig erklärt. Hofmann fand im Rückstande oxalsaures Kali.

Schwefelammonium wandelt das Azobenzid in dieselbe Salzbasis, das Benzidin, $C_{12}H_6N$, um, welche durch gleiche Behandlung aus dem Azoxybenzid entsteht. — Salpetersäure erzeugt damit zwei Nitroverbindungen, das Nitroazobenzid und Dinitroazobenzid.

Nitroazobenzid: $C_{24}H_9(NO_4)N_2$. Man erhält dasselbe, nach Laurent und Gerhardt, durch Uebergiessen weniger Gramme Azobenzid mit rauchender Salpetersäure und gelindes Erwärmen bis zu dem Augenblicke, wo eine sichtbare Reaction erfolgt. Es scheidet sich dann beim Erkalten als eine feste, aus rothen Nadeln bestehende Masse ab. Man giesst die Mutterlauge ab, wäscht mit gewöhnlicher Salpetersäure, dann mit etwas Wasser, kocht mit Alkohol aus, und giesst

se Lösung von dem ungelöst bleibenden, Dinitroazobenzid enthalten- Theile ab. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in kleinen ten Nadeln, welche, zur Entfernung von beigemengter fremder, ölar- : Substanz, auf dem Filter noch mit etwas kaltem Alkohol und Aether gewaschen werden müssen. So gereinigt haben die Krystalle des Nitro- benzids eine blass orangegelbe Farbe. Es ist in Alkohol weniger ch als das Azobenzid, aber leichter löslich als die folgende Ver- lung. Es ist schmelzbar, und erstarrt beim Erkalten wieder krystal- sch.

Dinitroazobenzid, $C_{24}H_8(NO_4)_2N_2$ [vielleicht $C_{12}H_4(NO_4)N$], steht, wenn man Azobenzid einige Minuten lang mit rauchender Sal- ersäure kocht, und setzt sich dann beim Erkalten in rothen Nadeln Man giesst die Mutterlauge ab, wäscht die Krystalle nach einander Salpetersäure, Wasser und Aether, und krystallisirt aus siedendem hol um. Die reine Verbindung scheidet sich daraus während des ltens in kleinen orangegelben Nadeln ab. Noch schöner erhält man aus rauchender Salpetersäure krystallisirt. Sie ist in Alkohol und her wenig löslich, schmilzt in der Wärme zu einer blutrothen, ther wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Schwefelammonium reducirt das Dinitroazobenzid unter den ge- hnlichen Zersetzungserscheinungen und verwandelt es in eine Salzba- das Diphenin: $C_{12}H_6N_2$, welche sich von dem aus dem Azobenzid auf elbe Weise entstehenden Benzidin durch den Mehrgehalt von 1 At. kstoff unterscheidet.

Welche von den beiden Formeln $C_{12}H_5N$ oder $C_{24}H_{10}N_2$ das mgewicht des Azobenzids ausdrückt, ist ungewiss. Zwar scheint die ammensetzung des Nitroazobenzids für das höhere Atomgewicht zu chen; wenn man jedoch erwägt, dass das Nitroazobenzid genau auf elbe Weise entsteht, wie das Dinitroazobenzid, und dass der Unter- ed in ihrer Darstellungsmethode und in einer wenig kürzeren resp. geren Dauer der Einwirkung der Salpetersäure liegt, so gewinnt die muthung Raum, dass die von Laurent und Gerhardt unter dem nen Nitroazobenzid beschriebene Substanz ein Gemenge sein möge unverändertem Azobenzid und Dinitroazobenzid, zumal da auch der ndene Kohlenstoffgehalt von dem berechneten um beinahe ein Pro- t differirt. Wenn diese Vermuthung sich bestätigen sollte, so würde Dinitroazobenzid — das Azobenzid $= C_{12}H_5N$ gesetzt — das eigent- e Nitroazobenzid $= C_{12}H_4(NO_4)N$ sein.

Oxyphensäure.

Syn.: Brenzcatechin, Brenzmoringerbsäure. — Die nahe ziehung, welche der Name Oxyphensäure zwischen der so genannten rbindung und der Phenylsäure andeutet, ist bislang nur hinsichtlich er empirischen Zusammensetzung nachgewiesen. Es ist nicht gelun-

gen, die eine in die andere überzuführen, noch hat man überhaupt [illegible] der Oxyphensäure irgend eine der Phenylverbindungen dargestellt. [illegible] Analogie der Oxyphensäure und Phenylsäure lässt sich bezüglich [illegible] gleichen chemischen Verhaltens höchstens darin erkennen, dass [illegible] durch chlorsaures Kali und Salzsäure in Chloranil verwandelt werden.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_4 = 2HO . C_{12}H_4O_2$. — Verg[illegible] man diese Zusammensetzung mit der der Phenylsäure, so zeigt si[illegible] die Oxyphensäure im hypothetisch wasserfreien Zustande auf die [illegible] Anzahl von Kohlenstoffatomen 1 At. Wasserstoff weniger und [illegible] Sauerstoff mehr enthält. Man könnte sie demnach für Phenylsäur[illegible] ten, in welcher 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff substitu[illegible] Wenn überhaupt Substitutionen des Wasserstoffs durch Sauerstoff [illegible] haben können, was noch zweifelhaft ist, so ist die zuletzt au[illegible] chene Vermuthung doch schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, w[illegible] die Phenylsäure eine einbasische, die Oxyphensäure aber eine zwei[illegible] sche Säure ist.

Die Eigenschaften der Oxyphensäure sind folgende. Sie kryst[illegible] sirt in rectangulären Säulen, ist in Wasser und besonders in Al[illegible] sehr leicht, in Aether schwer löslich. Die wässerige Lösung [illegible] nur sehr schwach sauer und hat einen bitteren Geschmack. Sie [illegible] bei 100° C., fängt schon bei 130° C. an zu verdampfen, siedet zw[illegible] 240° und 250° C., und destillirt unverändert über.

Die Oxyphensäure entsteht durch trockne Destillation der Mori[illegible] säure, $C_{18}H_8O_{10}$, einer im Gelbholz enthaltenen Gerbsäure. L[illegible] in einer Retorte erhitzt, schmilzt bei 200° C.; bei 250° C. wird die [illegible] Masse braunschwarz, während saure Dämpfe und Wasser entw[illegible] und bei 270° C. erfolgt vollständige Zersetzung, wobei eine ölartig[illegible] sigkeit übergeht, die später zu einer krystallinischen Masse er[illegible] Ausserdem entweicht Kohlensäure in reichlicher Menge und im R[illegible] stande bleibt eine voluminöse Kohle. Das erstarrte Destillat wird [illegible] Auspressen von etwas beigemengtem Oel, welches den Geruch de[illegible] nyloxydhydrats besitzt und, wie es scheint, aus diesem besteht, b[illegible] und dann durch Sublimation gereinigt. Obige Zersetzung lässt sich [illegible] durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_{10}}_{\text{Moringerbsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Oxyphensäure}} + 2CO_2 + 4C + 2HO$$

Die Oxyphensäure bildet sich ferner durch trockne Destillat[illegible] im bengalischen Catechu enthaltenen Catechins: $C_{18}H_{10}O_{10}$, und ist [illegible] nach identisch mit dem von Zwenger als Brenzcatechin beschrieb[illegible] Körper. Statt des Catechins destillirt man mit Vortheil das Catechu [illegible] Die Erscheinungen sind dabei ähnlich, wie vorhin bei der Destill[illegible] von Moringerbsäure beschrieben. Man dampft das flüssige Destillat [illegible] einer Temperatur von 30° C. ein, bis sich an der Oberfläche Krysta[illegible]

dungen zeigen. Die Flüssigkeit wird während dem immer dunkler in Folge der Verharzung des beigemengten brenzlichen Oels. Von dem schwarzbraunen Harz filtrirt man nach Zusatz von Wasser die Flüssigkeit ab, dampft wieder ein und sublimirt zuletzt die immer noch schwarze Krystallmasse. Die Sublimation wird so oft wiederholt, bis das Sublimat, die Oxyphensäure, nach längerer Berührung mit der Luft sich nicht mehr färbt.

Die reine wässerige Lösung der Oxyphensäure hält sich an der Luft unverändert, aber nach Zusatz von Kali, Ammoniak, Baryt u. s. w., sowie von kohlensauren Alkalien, absorbirt sie den Sauerstoff der Luft mit grosser Begierde, und färbt sich dadurch zuerst grün, dann schnell braun und zuletzt schwarz. Sie verhält sich demnach ähnlich wie die Pyrogallussäure, und kann wie diese zu eudiometrischen Bestimmungen dienen. — Die wässerige Lösung reducirt rasch salpetersaures Silberoxyd, Gold- und Platinchlorid. Chlorkalklösung und saures chromsaures Kali bewirken darin einen schwarzen Niederschlag, und auch die darüber stehende Flüssigkeit erscheint schwarz. — Eisenoxydullösungen werden nicht davon verändert, aber die von Eisenoxydoxydulsalz, sowie Eisenoxydlösungen färben sich damit dunkelgrün, welche Farbe nach Zusatz von Ammoniak, Barytwasser u. a. schön roth wird. Eine so wenig Eisenoxydsalz enthaltende Flüssigkeit, dass dasselbe durch Rhodankalium kaum noch angezeigt wird, giebt, mit Weinsäure und etwas Ammoniak, und dann mit Oxyphensäure versetzt, noch eine deutlich violette Färbung.

Salpetersäure verwandelt sie beim Kochen in Oxalsäure, eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Chloranil.

Das einzige bis jetzt untersuchte Salz ist das oxyphensaure Bleioxyd: $2PbO \cdot C_{12}H_4O_2$. Man erhält dasselbe als weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt.

Oxypikrinsäure.

Syn.: Styphinsäure. Diese Säure, welche zu der Pikrinsäure (Trinitrophenylsäure) in der nämlichen Beziehung steht, wie die Oxyphensäure zur Phenylsäure, kann als Substitutionsproduct der Oxyphensäure und zwar als Trinitrooxyphensäure betrachtet werden, obschon es nicht gelungen ist, sie direct aus dieser zu gewinnen. — Sie ist fast gleichzeitig von Erdmann und von Will und Böttcher beschrieben, welche letztere ihr den Namen Styphinsäure wegen ihres adstringirenden Geschmacks gegeben haben, von στυφνός (adstringirend) hergeleitet.

Zusammensetzung: $2HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\}O_2$. — Sie krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in blassgelben, oft fast farblosen sechsseitigen Prismen, zuweilen auch in vierseitigen Tafeln; ist leicht in Alkohol und Aether, wie auch in Essigsäure und heisser Salpetersäure löslich,

in Wasser schwer löslich. 1 Thl. Säure erfordert 100 Thle. Wasser von 25° C. und 88 Thle. Wasser von 62° C. zur Lösung. Die Lösungen reagiren sauer und färben die Haut dauerhaft gelb. Sie besitzen dabei weder einen sauren, noch bitteren, sondern nur etwas adstringirenden Geschmack. Vorsichtig auf einem Platinblech erwärmt, schmilzt die Säure, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. Wird noch stärker erhitzt, so sublimirt nur ein kleiner Theil derselben unverändert, die grössere Menge zerlegt sich unter Entwickelung brennbarer Gase. Durch rasches Erhitzen erfolgt eine schwache Verpuffung, wie vom Schiesspulver.

Die Oxypikrinsäure bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Schleim- und Gummiharze, wie Galbanum-, Sagopenum-, Asafötidaharz, ferner auf Fernambuk-, Sandelholz- und Gelbholz-Extract (Böttcher und Will), auch durch gleiche Behandlung aus dem Euxanthon und der Euxanthinsäure (Erdmann), sowie aus dem Peucedanin (Bothe). Am vortheilhaftesten wendet man das im Handel vorkommende Fernambukholz-Extract zur Darstellung an, da dies ohngefähr 15 Proc. Säure liefert. 1 Thl. des Extracts wird in einer geräumigen Porzellanschale in circa 5 Thln. Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht eingetragen, und damit auf 40° C. erwärmt, worauf man das Feuer rasch entfernt. Alsbald erfolgt eine sehr stürmische Reaction; sobald dieselbe nachgelassen hat, wird die rothbraune Flüssigkeit aufs Neue erwärmt, und dies unter allmäligem Zusatz von noch etwas Salpetersäure fortgesetzt, bis eine Probe derselben, in Wasser gebracht, die Oxypikrinsäure als weisses sandiges Pulver niederfallen lässt. Nach dem Erkalten scheidet sich dann die unreine Säure krystallinisch aus. Aus der davon abgegossenen Mutterlauge kann durch erneuerte Behandlung mit Salpetersäure noch mehr davon gewonnen werden. Zur Reindarstellung der Säure löst man sie heiss in kohlensaurem Kali, fällt das durch Krystallisation gereinigte Kalisalz in wässeriger Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure und krystallisirt die ausgeschiedene Oxypikrinsäure aus Alkohol um.

Die Darstellung aus Asafötidaharz ist der vorigen ganz ähnlich. Man wendet dasselbe in wallnussgrossen Stücken an, die man mit etwa 5 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewichte anfangs auf 70° bis 75° erwärmt, worauf dann die Schale ebenfalls rasch vom Feuer entfernt werden muss. Die alsbald beginnende Reaction ist von starkem Aufschäumen begleitet, weshalb, um das Uebersteigen zu verhindern, fortwährend umgerührt werden muss. Man kocht hernach noch mehrere Stunden lang, so dass sich die anfangs gebildete, gelbe harzartige Substanz völlig löst, indem man von Zeit zu Zeit noch neue Mengen stärkerer Salpetersäure hinzufügt, und führt damit so lange fort, bis aus dem gebildeten, rothbraunen Syrup auf Zusatz von Wasser nicht mehr ein flockiger oder schmieriger harziger Niederschlag, sondern ein gelbliches sandiges Pulver abgeschieden wird. Die überschüssige Salpetersäure wird dann noch im Wasserbade so viel als möglich verdampft, hierauf der Rückstand in einer grossen

Menge siedenden Wassers gelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Kali nahezu neutralisirt. Die von ein wenig ungelöst gebliebener harzartiger Masse abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, das meist in braunrothen Krystallkrusten sich absetzende Kalisalz durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt, und dann zur Abscheidung der Oxypikrinsäure in wässeriger Lösung mit Salpetersäure versetzt.

Die Oxypikrinsäure zeigt folgendes Verhalten. Durch lange fortgesetztes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie allmälig zersetzt, wobei Oxalsäure entsteht. Rascher bewirkt Königswasser diese Zersetzung. — Auch durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie zerstört. Mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt sie ein Destillat, welches den Geruch des oxalsauren Aethyloxyds besitzt.

Wird die trockne Säure auf ein Stückchen reines Kalium gestreut, und dann beide mit einem Pistill zusammengedrückt, so erfolgt Entzündung. Natrium bringt diese Erscheinung nicht hervor. — Kochende concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung auf dieselbe. — Durch Digeriren ihrer Lösung mit Kalk und schwefelsaurem Eisenoxydul färbt sie sich nicht roth, wie die Trinitrophenylsäure, sondern wird farblos. — Schwefelwasserstoff allein bewirkt keine Veränderung. Aber wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Schwefelammonium erwärmt, so färbt sie sich dunkel braunroth, und nach dem Abdampfen bleibt ein Rückstand, der neben freiem Schwefel einen schwarzen pulverigen, in Wasser unlöslichen Körper und ein lösliches Ammoniaksalz von einer nicht näher untersuchten Nitrosäure enthält.

Die Oxypikrinsäure in concentrirter heisser wässeriger Auflösung löst Zink, Eisen und auch Schwefeleisen unter Gasentwickelung auf. Doch steht die Menge der frei werdenden Gase zu der Quantität der aufgelösten Metalle in keinem Verhältnisse; ein Theil derselben wird vielmehr, wie es scheint, zur Reduction der in der Oxypikrinsäure enthaltenen Untersalpetersäure verwandt.

Die neutralen Salze derselben sind meist gelbroth, ihre Lösungen gelb gefärbt, und besitzen einen bitteren Geschmack. Man erhält sie leicht durch Neutralisation der wässerigen Säurelösung mit kohlensauren Metalloxyden. Die sauren Salze haben eine hellere Farbe als die neutralen Verbindungen. Von den trinitrophenylsauren Salzen unterscheiden sich die oxypikrinsauren im Allgemeinen durch ihre grössere Löslichkeit. Beim langsamen Erhitzen explodiren sie meistens mit grosser Heftigkeit.

Die neutralen Salze der Oxypikrinsäure sind nach der allgemeinen Formel: $2MO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$, die sauren Salze nach der Formel: $\left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzt. Ausserdem bildet sie auch basische Salze. Da alle Salze, mit Ausnahme des Ammoniumoxydsalzes bei 100° C. noch 1 At. Wasser zurückhalten, so nehmen Will und Bött-

cher an, dass die Elemente dieses Wasseratoms constituirende Bestand-
theile der hypothetisch wasserfreien Säure seien, und sehen demgemäss
die Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ als Ausdruck ihrer wahren Zusammensetzung
an. Wie schon bemerkt, befindet sich diese Vorstellung im Wider-
spruch mit der Zusammensetzung des neutralen Ammoniumoxydsalzes.
Ausserdem ist es wenig wahrscheinlich, dass ein und dieselbe Säure gleich-
zeitig ein- und zweibasisch ist, wie man von der Oxypikrinsäure anneh-
men müsste, wenn man der letzten Ansicht beipflichten wollte. Das durch
Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali entstehende Kalisalz
würde nach der Formel: $2\,KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2$, und das, welches man
durch Vermischen von eben so viel Säure mit jenem Salz erhält, nach
der Formel: $KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzt betrachtet werden
müssen. Erdmann's Ansicht, dass die Oxypikrinsäure nur eine zwei-
basische Säure sei und im hypothetisch wasserfreien Zustande aus
$C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ bestehe, scheint mir den Vorzug zu verdienen. Was den
Umstand betrifft, dass die neutralen oxypikrinsauren Salze und auch
das Silberoxydsalz bei 100° C. Krystallwasser zurückhalten, so fehlt
es dieser Beobachtung nicht an Analogien. Auch das trinitrophenylsaure
Silberoxyd hat bei 100° C. noch 1 At. Krystallwasser.

Möglicher Weise ist die Oxypikrinsäure eine Salpetersäure enthal-
tende Doppelsäure von der Zusammensetzung: $2\,HO\,.\left\{\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\2\,NO_4\end{matrix}\right.\\NO_5\end{matrix}\right.$
Diese Vorstellung, der es übrigens noch an Begründung fehlt, würde die
zweibasische Natur derselben am einfachsten erklären.

Oxypikrinsaures Kali, neutrales, $2\,KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + HO$,
entsteht durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali, und kry-
stallisirt in orangegelben, oft zu warzenförmigen Massen vereinigten Na-
deln. Es erfordert 58 Thle. Wasser von 23° C. zur Lösung. Durch
überschüssiges reines oder kohlensaures Kali (wahrscheinlich auch durch
andere Salze, die ihm das Lösungswasser entziehen) wird es aus
seiner wässerigen Lösung krystallinisch gefällt. — Das saure Salz,
$\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$, bildet sich, wenn man 1 At. der neutra-
len Verbindung und 1 At. Säure in siedendem Wasser löst; es krystalli-
sirt beim Erkalten in hellgelben, haarfeinen Nadeln, welche bei 100° C.
ihr Krystallwasser vollständig verlieren.

Oxypikrinsaures Natron, $2\,NaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 6\,HO$, wie
das neutrale Kalisalz bereitet, schiesst in hellgelben Nadeln an, ist in

Wasser leicht löslich und verliert bei 100° C. 5 At. Wasser. Das saure Salz ist noch nicht krystallisirt erhalten.

Oxypikrinsaures Ammoniumoxyd, neutrales: $2\,H_4NO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$. Es krystallisirt, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisirt in ziemlich grossen, orangefarbenen Nadeln, deren Abscheidung durch Zusatz von festem kohlensauren Ammoniak zu der warmen Lösung sehr beschleunigt wird. — Das saure Salz, $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt aus einer mässig concentrirten Lösung in zolllangen, hellgeben, plattgedrückten Nadeln, aus concentrirter Lösung in haarfeinen verfilzten Nadeln. Es ist in Wasser weniger löslich als die neutrale Verbindung. Es wird auf gleiche Weise dargestellt wie das saure Kalisalz.

Oxypikrinsaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 5\,HO$, durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in der wässerigen Säurelösung erhalten, krystallisirt in kurzen, feinen orangegelben Nadeln, die beim langsamen Erhitzen äusserst heftig explodiren. Es ist schwer löslich in Wasser. Bei 100° C. verliert es von den 5 At. Krystallwasser nur zwei.

Oxypikrinsaurer Strontian, $2\,SrO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 5\,HO$, ist leichter löslich als das Barytsalz, krystallisirt aus einer mässig concentrirten Lösung in sehr grossen, oft zwei Zoll im Durchmesser haltenden Warzen, die aus äusserst dünnen, langen hellgelben Nadeln bestehen, welche aus einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte nach allen Richtungen auslaufen. Von den 5 At. Krystallwasser gehen bei 100° C. nur 3 At. fort.

Oxypikrinsaurer Kalk, $2\,CaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8\,HO$, krystallisirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln mit 8 At. Wasser, von denen es 4 At. bei 100° C. verliert.

Das Magnesia- und Zinksalz sind äusserst leicht löslich und schwierig krystallisirbar.

Oxypikrinsaures Kobaltoxydul, $2\,CoO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8\,HO$, ist leicht löslich und schiesst in hellbräunlich gefärbten, warzenförmig gruppirten, 1 bis 2 Linien langen Nadeln an. Bei 100° C. verliert es nur die Hälfte seines Krystallwassers. — Durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in saurem oxypikrinsauren Kali erhält man das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Kali, $\left.\begin{matrix}CoO\\KO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$, welches in harten braunen Krystallen anschiesst, und bei 100° C. sein Gewicht nicht ändert. Das entsprechende, Ammoniumoxyd enthaltende Doppelsalz krystallisirt in bräunlich gelben Nadeln.

Das oxypikrinsaure Nickeloxydul bildet hellgelbe Na[illegible] ist sehr leicht löslich, und schwierig krystallisirbar. Das durch Auf[illegible] von kohlensaurem Nickeloxydul in dem sauren Kalisalz erhaltene D[illegible] salz, $\left.\begin{matrix} NiO \\ KO \end{matrix}\right\} . C_{12} \left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} O_2 + 4HO$, bildet feste braune Krystallkrusten. [illegible] schwer löslich und verliert bei 100° C. kein Wasser. Es explodirt [illegible] Erhitzen mit furchtbarem Knall.

Oxypikrinsaures Manganoxydul, saures, $\left.\begin{matrix} MnO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12} \left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} O_2 + 12HO$, entsteht durch Zerlegung des Bary[illegible] salzes in wässeriger Lösung mittelst schwefelsauren Manganoxy[illegible] und schiesst aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung [illegible] dem Verdampfen, zuletzt über Schwefelsäure, in grossen oft [illegible] dicken, hellgelben, rhombischen Tafeln an. Es ist in Wasser sehr [illegible] löslich, verliert bei 100° C. 10 At. Wasser. — Das neutrale Salz ist [illegible] bekannt.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd: $2CuO . C_{12} \left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} O_2 + 9HO$ [illegible] Aus der durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in der wäs[illegible] Säure erhaltenen dunkelbraunen Lösung scheidet sich jenes nach e[illegible] Zeit in langen hellgrünen Nadeln ab. Es verliert bei 100° C. [illegible] Krystallwasser.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix} CuO \\ KO \end{matrix}\right\} . C_{12} \left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} O_2 +$ 5HO, wird durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in dem [illegible] ren Kalisalze erhalten; es krystallisirt in feinen braunen Nadeln. [illegible] bei 100° C. 3 At. Wasser ausgeben. Thierkohle entzieht ihm [illegible] Kupferoxyd. — Das auf ähnliche Weise dargestellte Ammoniakdopp[illegible] $\left.\begin{matrix} CuO \\ H_4NO_4 \end{matrix}\right\} . C_{12} \left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} O_2 + 8HO$, schiesst in dicken, braunen Kry[illegible] len an, ist leicht löslich in Wasser, verliert bei 100° C. 6 At. Wasser.

Ein anderes Kupferoxyd und Ammoniak enthaltendes Salz b[illegible] sich durch Auflösen von oxypikrinsaurem Kupferoxyd in Ammoniak. [illegible] krystallisirt aus der schön grünen Flüssigkeit beim langsamen Erka[illegible] in oft zwei Zoll langen, haarfeinen Nadeln, die im reflectirten L[illegible] bräunlich violett erscheinen. Es zersetzt sich allmälig beim Stehen [illegible] der Luft, rascher durch gelinde Wärme, indem Ammoniak fort[illegible] Seine Zusammensetzung ist nicht ermittelt.

Oxypikrinsaures Bleioxyd: $2PbO . C_{12} \left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} O_2 + 2(PbO . H$[illegible] Nur dieses basische Salz ist bis jetzt bekannt, und zwar bildet sich da[illegible] selbe merkwürdiger Weise aus einer sauren Flüssigkeit, nämlich du[illegible] Fällen einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit Oxypikrinsäure[illegible] sung. Dasselbe scheidet sich dann als fast unlöslicher, hellgelber, [illegible]

ger Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen schon durch blossen Druck heftig explodirt.

Oxypikrinsaures Silberoxyd, $2AgO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$, entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in bis 60° C. erhitzter wässeriger Säurelösung, oder durch Vermischen einer nicht zu concentrirten 60° C. warmen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit oxypikrinsaurem Kali. Es schiesst beim Erkalten in voluminösen, oft 2 bis 3 Zoll langen, hellgelben Krystallen an, die aus plattgedrückten Nadeln bestehen. Bei sehr langsamer Krystallisation entstehen grosse, wie Palmzweige aussehende Blätter. Es ist in Wasser schwer löslich, verliert bei 100° C. 1 At. Krystallwasser. Wird die wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so erfolgt Zersetzung unter Ausscheidung von metallischem Silber.

Chinon.

Zusammensetzung: $C_{12}H_4O_4$. — Dieser schöne, von Woskresensky entdeckte Körper ist direct noch nicht aus einer der oben beschriebenen Phenylverbindungen hervorgebracht. Die einzige bis jetzt bekannte Darstellungsmethode gewährt die Oxydation des chinasauren Kalks durch Schwefelsäure und Mangansuperoxyd. Das gebildete Chinon verflüchtigt sich und condensirt sich wieder in glänzenden, goldgelben Nadeln. Dieselben sind in kaltem Wasser nur wenig löslich und sinken darin leicht zu Boden, in kochendem Wasser mit gelbrother Farbe in reichlicher Menge löslich; beim Erkalten desselben krystallisirt das Chinon in langen, aber weniger als zuvor durchsichtigen Prismen aus, die auch etwas dunkler und weniger schön gelb sind. Dies beruht wahrscheinlich auf einer Veränderung, welche es allmälig in wässeriger Auflösung erleidet, die dabei immer dunkler wird und zuletzt einen schwarzbraunen humusartigen Stoff abscheidet. Sie färbt die Haut unabwaschbar braun. Alkohol und Aether lösen es ebenfalls leicht; alle diese Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Es schmilzt bei 100°C. zu einer gelben, beim Erkalten krystallisirenden Flüssigkeit und sublimirt leicht in langen Nadeln. Es ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Seite des Gefässes zur anderen sublimirt. Seine Dämpfe reizen Nase und Augen in hohem Grade und hinterlassen eine ähnliche Wirkung wie Chlor und Jod.

Zur Darstellung des Chinons bereitet man eine Mischung von 4 Thln. Braunstein und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, die zuvor, mit $^1/_2$ Thl. Wasser verdünnt ist, mit Chinasäure oder chinasaurem Kalk. Statt des festen chinasauren Kalks kann man, nach Wöhler auch das syrupartige Salz anwenden, wie man es aus den Chininfabriken häufig zu billigem Preise erhält. Jene Mischung wird in einem, mit

sehr langen weitem Kühlrohr verbundenen, geräumigen Kolben dur[illegible] paar untergelegte Kohlen gelinde erwärmt, welche, sobald eine Re[illegible] erfolgt, sogleich wieder weggenommen werden müssen, da die M[illegible] sich dann weiter hinreichend stark erhitzt, und sonst leicht über[illegible] Ohne diese Vorsicht würde viel Chinon von dem starken heissen K[illegible] säurestrom trotz der besten Abkühlung fortgeführt werden und ver[illegible] gehen. Es ist deshalb auch nicht rathsam, mehr als 100 Grm. C[illegible] säure oder deren Kalksalz auf einmal anzuwenden. Das erzeugte, [illegible] den heissen Dämpfen sich verflüchtigende Chinon setzt sich grö[illegible] theils in dem Kühlrohr in schönen gelben Krystallnadeln an; in die V[illegible] lage geht eine gesättigte Lösung desselben über, welche von gleich[illegible] gebildeter Ameisensäure stark sauer ist. Man spült mit dieser die Kr[illegible] stalle aus dem Rohr heraus, bringt sie auf ein Filter, lässt noch [illegible] Male kaltes Wasser hindurchlaufen, presst die Masse aus, und [illegible] sie über Chlorcalcium unter einer Glocke. Durch Sublimation [illegible] es sich dann leicht völlig reinigen. — Wenn man die Kohlensäure [illegible] secundäres Oxydationsproduct der Chinasäure betrachtet und an[illegible] dass dieselbe zunächst geradeauf in Chinon, Ameisensäure und Wa[illegible] zerfalle, so kann man obige Zersetzung durch folgende einfache [illegible] chung veranschaulichen:

$$\underbrace{2HO.C_{14}H_{10}O_{10}}_{\text{Chinasäure}} + 2O = \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Chinon}} + \underbrace{HO.C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure}} + 6HO.$$

Das Chinon findet sich in kleiner Menge auch unter den Prod[illegible] der trocknen Destillation chinasaurer Salze.

Verwandlungen des Chinons. Das Chinon ist eine leicht [illegible] änderliche Substanz und liefert unter dem Einfluss verschiedener A[illegible] tien eine Menge neuer interessanter Verbindungen.

Verdünnte Salzsäure löst es ohne Zersetzung, aber die conc[illegible] trirte Säure färbt es sogleich grünlich schwarz, und löst es hernach zu [illegible] anfangs röthlich braunen, hernach farblosen Flüssigkeit, wobei der Ge[illegible] ruch des Chinons verschwindet. Es ist dann in farbloses Chlorhy[illegible] chinon, $C_{12}H_5ClO_4$, verwandelt. Eben so wirkt gasförmiger Chlorw[illegible] serstoff. Die voraufgehenden dunkel gefärbten Producte sind C[illegible] Hydrochinon, $C_{12}H_4O_4 . C_{12}H_6O_4$, und Chinon-Chlorhydrochinon, $C_{12}H_4$[illegible] $. C_{12}(H_5Cl)O_4$. — Mässig verdünnte Salpetersäure löst das Chinon [illegible] gelber Farbe; concentrirte zersetzt es in Blausäure und Oxalsäure. — Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es, mässig verdünnte verwan[illegible] es in eine braune, flockige unlösliche Substanz.

Chlorgas wirkt sehr heftig auf Chinon ein, und erzeugt dar[illegible] ein Gemenge chlorhaltiger Substitutionsproducte, darunter beson[illegible] Trichlorchinon, $C_{12}HCl_3O_4$. — Durch Erwärmen mit Salzsäure [illegible] chlorsaurem Kali geht es in Perchlorchinon (Chloranil), $C_{12}Cl_4O_4$ über, dem übrigens auch jene chlorärmeren Verbindungen voraufg[illegible] Eben so wirkt Königswasser.

Schweflige Säure, Jodwasserstoff und Tellurwasserstoff (letztere unter Abscheidung von Jod und Tellur), ferner Zinnchlorür u. a. verwandeln es zunächst in grünes Chinon-Hydrochinon, sonach in weisses Hydrochinon, indem das Chinon dabei Wasserstoff aufnimmt. Manche andere, leicht Wasserstoff abgebende Körper, wie Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, bewirken jene Veränderung nicht.

Schwefelwasserstoff, in eine wässerige Chinonlösung geleitet, mit der Vorsicht, dass von letzterer noch etwas unverändert bleibt, verwandelt es in ein schwer zu trennendes Gemenge von Chinon-Hydrochinon und die von Wöhler braunes Sulfhydrochinon genannte Verbindung, $C_{12}H_5S_2O_4$, eine braune, amorphe Substanz, die sich in Alkohol sehr leicht mit tiefgelbrother Farbe löst. Durch längeres Einleiten jenes Gases, am besten in eine alkoholische Lösung des Chinons, oder des braunen Sulfhydrochinons, bis sie damit gesättigt ist, entsteht unter Abscheidung von Schwefel gelbes Sulfhydrochinon, $C_{12}H_6SO_4$, vielleicht $C_{12}H_4O_4 . C_{12}H_6O_4, 2HS$, d. i. eine Verbindung von Chinon mit Schwefelwasserstoff-Hydrochinon. Man erhält letzteres rein als eine gelbliche krystallinische Masse, wenn man die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte hellgelbe Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es schmilzt schon unter 100°C. unter partieller Zersetzung; seine alkoholische Lösung, welche hepatisch und zusammenziehend schmeckt, fällt essigsaures Bleioxyd mit weisser Farbe. Mit einer Chinonlösung übergossen, verwandelt es sich in jenes braune Sulfhydrochinon unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinon und Chinon-Hydrochinon.

Verdünnte **Kalilauge** löst das Chinon beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe, die Lösung zieht aber rasch Sauerstoff aus der Luft an, und wird dadurch braun, zuletzt fast schwarz. Auf Zusatz von Salzsäure fällt dann ein dunkler, voluminöser, huminartiger Körper nieder.

Trocknes Ammoniakgas verwandelt das Chinon, nach Woskresensky, in kurzer Zeit in eine smaragdgrüne krystallinische Masse, welche derselbe Chinonamid genannt hat, die von Wasser rasch zersetzt wird und sich mit tiefbrauner Farbe darin löst.

Von den zahlreichen Abkömmlingen des Chinons sollen hier zunächst diejenigen beschrieben werden, welche sich als eigentliche Substitutionsproducte desselben betrachten lassen, nämlich das Chlorchinon, Dichlorchinon, Trichlorchinon und das Perchlorchinon. Diese von Städeler entdeckten Verbindungen theilen mit dem Chinon die Eigenschaft, Wasserstoff aufzunehmen und damit dem Hydrochinon analoge Verbindungen zu bilden. Sie entstehen gleichzeitig neben einander durch Behandlung von Chinasäure oder eines chinasauren Salzes mit einer Chlormischung.

Am vortheilhaftesten wendet man dazu chinasaures Kupferoxyd an, durch Zersetzung des in den Chininfabriken abfallenden syrupartigen,

unkrystallisirbaren chinasauren Kalks mit schwefelsaurem Kupfer erhalten. Ein Theil desselben wird in einem geräumigen Kolben 4 Thln. eines Gemisches von Braunstein und Kochsalz (in dem Verhältniss von 2 zu 3 gemengt) und mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die man zuvor mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, der Destillation unterworfen. Wegen des starken Aufblähens und der Kohlensäureentwickelung ist es nicht rathsam, mehr als 20 bis 25 Grm. des chinasauren Salzes auf einmal anzuwenden. Anfangs wird etwas Chlor frei, doch nur so lange, bis die Mischung zu sieden beginnt. Man lässt rasch fortsieden, und leitet dabei die Dämpfe durch ein 6 Fuss langes Glasrohr, welches man am oberen Ende nur so weit kühlt, dass die im vorgelegten, gleichfalls abgekühlten Kolben sich sammelnden Producte nicht heiss werden. Die Destillation ist beendigt, sobald das ölartige, später erstarrende Product nur noch in unbedeutender Menge übergeht. Die am wenigsten flüchtige Verbindung, das Chloranil, bleibt fast vollständig in dem mässig abgekühlten langen Glasrohr zurück. Die übrigen in der Vorlage gesammelten festen Producte werden auf ein Filter gebracht, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet; die getrocknete Masse darauf zerrieben, und so lange mit kleinen Quantitäten kalten Alkohols digerirt, als dieser davon intensiv gelb gefärbt und daraus durch Wasser noch etwas gefällt wird. Diese Lösung enthält Chlorchinon und Trichlorchinon, der Rückstand Dichlorchinon mit kleinen Quantitäten Trichlorchinon und Chloranil.

Chlorchinon.

Zusammensetzung: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}O_4$. — Wird jene alkoholische Lösung mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser vermischt, und das niederfallende Gemenge von Chlorchinon und Trichlorchinon in einer kleinen Quantität mässig verdünnten, circa 60°C. heissen Alkohols wieder aufgelöst, so schiesst zuerst ein Theil des Trichlorchinons in gelben Blättern an. Sobald Nadeln anfangen sich zu bilden, filtrirt man die Lösung rasch ab, und fällt alles Gelöste durch Wasser nieder. Mit diesem Niederschlag wird wiederholt auf gleiche Weise verfahren, um das beigemengte Trichlorchinon zu entfernen. Die vollständige Trennung ist indess noch nicht gelungen; so oft man auch das Chlorchinon umkrystallisiren mag, stets zeigen sich Trichlorchinonkrystalle beigemengt. Die von Städeler analysirte, möglichst gereinigte Verbindung enthielt auf 1 At. Chlorchinon nahezu 1 At. Trichlorchinon und könnte demnach für eine chemische Verbindung beider gelten. Allein die Menge der schon dem blossen Auge sichtbaren Krystallblättchen des beigemengten Trichlorchinons ist, wie Städeler angiebt, weit grösser als einer unbedeutenden Verunreinigung einer solchen Verbindung entspricht; ausserdem lässt sich gegen diese Annahme auch der Umstand

machen, dass durch Behandlung des fraglichen Körpers mit schwefliger Säure Chlorhydrochinon entsteht.

Das möglichst von Trichlorchinon befreite Chlorchinon besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in sehr zarten, bisweilen ziemlich langen gelben Nadeln von eigenthümlichem aromatischen Geruch und scharfem, brennendem Geschmack, schmilzt bei circa 100° C. zu einer dunkelgelben ölartigen Flüssigkeit, färbt die Haut purpurroth, löst sich leicht in Aether, Alkohol und concentrirter Essigsäure, sowie auch in heissem verdünnten Alkohol und heisser gewässerter Essigsäure, woraus es sich beim Erkalten grösstentheils wieder abscheidet. Aehnlich verhält es sich gegen kochendes Wasser, doch färbt sich die heisse wässerige Lösung durch partielle Zersetzung des Chlorchinons bald tiefroth, was übrigens durch einen geringen Zusatz von Salzsäure verhindert werden kann.

Mit kalter concentrirter Schwefelsäure bildet es eine röthlichgelbe Lösung, die nach einigen Augenblicken zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. — In kalter verdünnter schwefliger Säure löst es sich zu weissem Chlorhydrochinon (s. S. 469), mit Trichlorhydrochinon (vom beigemengten Trichlorchinon herrührend) verunreinigt.

Dichlorchinon.

Zusammensetzung: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_4$. Dasselbe bildet den Hauptgemengtheil des in kaltem Alkohol ungelöst bleibenden Rückstandes von den festen chlorhaltigen Zersetzungsproducten der Chinasäure (s. S. 458). Um es von dem beigemengten Trichlorchinon und Chloranil zu trennen, wird jener Rückstand in starkem heissen Alkohol gelöst. Beim Erkalten schiesst dann das Dichlorchinon in kleinen, lebhaft citrongelben, glänzenden Krystallen an, und das Chloranil krystallisirt in zarten, gelben Blättchen, welche leicht von den schwereren Dichlorchinonkrystallen abgegossen werden können. Das Trichlorchinon bleibt in Lösung. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether wird ersteres in grösseren Krystallen erhalten. Diese sind dunkelgelbe, glasglänzende geschobene Prismen mit schiefen Endflächen.

Das Dichlorchinon hat einen schwachen aromatischen Geruch und fast keinen Geschmack, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch sehr langsam, schmilzt bei 150° C., ist unlöslich in Wasser und auch in kaltem Alkohol kaum löslich. Von siedendem verdünnten Alkohol von etwa 40° C. wird es sehr wenig, von kochendem starken Alkohol und kaltem Aether reichlich und mit gelber Farbe gelöst. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich mit den Wasserdämpfen, ein anderer sehr geringer Theil wird zersetzt, wodurch die Flüssigkeit eine schwach violette Farbe annimmt. — Aus siedender concentrirter Essigsäure, welche es leicht löst, scheidet es sich beim Erkalten in oft $\frac{1}{2}$ Zoll langen dünnen Prismen ab, die durch Aneinanderreihung sehr klei-

ner rhombischer Krystalle gebildet sind. — Selbst in concentrirter Sch felsäure und heisser Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht ist es d Zersetzung löslich.

Schweflige Säure verwandelt es in Dichlorhydrochinon. — verdünnter Kalilauge löst es sich mit tiefrother Farbe, und nach e gen Stunden schiesst ein rothes Kalisalz in feinen Prismen an, aus sen weinrother Lösung sich die Säure desselben auf Zusatz von S säure in lebhaft rothen, prismatischen Krystallen absetzt. Dieselbe nicht näher untersucht, dürfte aberwohl eine der Chloranilsäure (s. ähnliche Zusammensetzung haben. — Verdünntes Ammoniak löst Dichlorchinon schwierig, die anfangs gelbe Lösung färbt sich bald r und zuletzt schwarzbraun.

Trichlorchinon.

Zusammensetzung: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_4$. — Es ist bereits beim C.. chinon (S. 458) angeführt, dass diese Verbindung aus der Lösung d Gemenges von Chlorchinon und Trichlorchinon in heissem, etwas ve dünntem Alkohol beim Erkalten in grossen gelben Blättern zuerst auskry stallisirt. Die durch Filtration von der Mutterlauge frühzeitig getrenn ten Krystalle werden wiederholt aus heissem, mässig starkem Al.. umkrystallisirt.

Die grossen goldgelben Blättchen des Trichlorchinons sind fast ge ruchlos, und im ersten Augenblicke auch geschmacklos; erst nach ei ger Zeit verursachen sie ein unangenehmes, kratzendes Gefühl Schlunde. Sie sind in Wasser, kaltem Alkohol und Essigsäure w.. löslich, aber von heissem Alkohol und heisser Essigsäure, selbst w.. sie mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt sind, sowie Aether, werden sie in reichlicher Menge aufgenommen. Mit C.. chinon verunreinigtes Trichlorchinon ist auch in kaltem Alkohol in g.. serer Menge löslich. Ueber 130° C. erhitzt, sublimirt es ziemlich r.. in zarten gelben irisirenden Blättchen, welche dem Chloranil ä.. sind. Es schmilzt bei 160° C., färbt die Haut nicht, oder nur da.. wenn es Chlorchinon beigemengt enthält. — Von concentrirter S.. felsäure und Salpetersäure wird es ohne Zersetzung aufgenommen.

Verdünnte Kalilauge färbt es zuerst grün und löst es dann rothbrauner Farbe. Nach einigen Stunden scheidet sich das Kali.. einer Säure von noch unbekannter Zusammensetzung in langen r.. Nadeln ab, aus deren wässeriger, weinrother Lösung die Säure auf Zu satz von Salzsäure in rothen Krystallen niederfällt. — Verdünntes Am moniak löst es nach einiger Zeit mit rother Farbe. Von concentrirt.. Ammoniak wird es zuerst grün gefärbt und dann mit braunrother Farbe gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich eine neue Ver dung in kleinen, harten, dunkelbraunen Krystallen ab. — Wässerige schweflige Säure verwandelt es in Trichlorhydrochinon.

Perchlorchinon (Chloranil).

Zusammensetzung: $C_{12}Cl_4O_4$. — Dieses Endproduct der Substi-
›n des Wasserstoffs im Chinon durch Chlor war schon lange bekannt,
Städeler dessen nahe Beziehungen zum Chinon nachwies, und
r zuerst von Erdmann aus dem Chlorisatin durch Einleiten von
or erhalten, welcher Letztere es Chloranil genannt hat. — Wie schon
n bemerkt, bleibt es beim Erhitzen von Chinasäure mit einer Chlor-
chung in dem Kühlrohr zurück, zum Theil bedeckt es die Wände
Destillationsgefässes; seine Ausbeute ist jedoch sehr gering.

In grösserer Menge erhält man es aus dem Phenyloxydhydrat durch
landlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, wobei dasselbe durch
Chlor und den Sauerstoff dieser Mischung vollständig in Chloranil
rgeführt wird, etwa nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{HO.C_{12}H_5O}_{\text{Phenyloxydhydrat}} + 10\,Cl + 2\,O = \underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil}} + 6\,HCl$$

Man übergiesst rohes Phenyloxydhydrat (das liquide sogenannte
osot) in einer geräumigen Porzellanschale mit starker Salzsäure, und
t nach und nach kleine Krystalle von chlorsaurem Kali in die Flüs-
keit. Es erfolgt dann eine lebhafte Reaction, das farblose Oel nimmt
leich eine rothbraune Farbe an und verdickt sich allmälig. Zur voll-
ndigen Umwandlung in Chloranil, die eine ziemlich lange Zeit erfor-
t, muss die Mischung später erhitzt werden. Trägt man zu viel
orsaures Kali auf einmal ein, so geschieht es leicht, dass sich die
se mit Explosion entzündet. Das Phenyloxydhydrat hat sich zuletzt
z in eine hellgelbe krystallinische Masse verwandelt, welche aus
loranil besteht.

Unterbricht man die Einwirkung, wenn das Phenyloxydhydrat sich
mlich verdickt hat, so erstarrt es beim Erkalten zu einem krystallini-
en Brei, welcher hauptsächlich aus einem Gemenge von Chloranil
d Trichlorphenylsäure besteht, und woraus letztere durch kalten Alko-
l ausgezogen werden kann.

Um das so gewonnene Chloranil zu reinigen, wäscht man es mit
asser, welches daraus das eingemengte Chlorkalium wegnimmt, und
ystallisirt es aus heissem Alkohol um.

Von allen Substanzen, welche durch eine gleiche Behandlung in
rzer Zeit eine grosse Menge Chloranil liefern, ist das Salicin die geeig-
tste. Wenn man dasselbe nebst chlorsaurem Kali in siedendem Was-
r löst und dieser Lösung in kleinen Portionen Salzsäure zusetzt, so
mmt sie sogleich eine tieforangegelbe Farbe an, es erfolgt dann nach
enigen Augenblicken eine lebhafte Reaction, indem eine grosse Menge
ohlensäure entweicht, und die Flüssigkeit bedeckt sich mit einer dich-
en Schicht kleiner gelber Chloranilkrystalle, die auf die angegebene
Weise zu reinigen sind. Ihre Menge beträgt ohngefähr 30 Procent vom

Gewicht des angewandten Salicins. Es ist hierbei zu beachten, dass man nicht umgekehrt das Salicin mit der Chlorwasserstoffsäure erwärmen darf, um in diese Lösung das chlorsaure Kali einzutragen, weil das Salicin durch die Einwirkung der Säure sich schnell in eine andere Substanz, das Saliretin, verwandelt, die kein Chloranil liefert. Obige Zersetzung findet in folgender Gleichung den einfachsten Ausdruck:

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 22\,Cl + 18\,O = \underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil}} + 14\,CO_2 + 18\,HCl$$

Von denjenigen Substanzen, welche ausser den angeführten bei der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali Chloranil liefern, sind noch folgende zu nennen: Salicylsäure, salicylige Säure, Nitrosalicylsäure, Carbanilidsäure, die Chlor- und Nitrophenylsäuren, Phenylamin und Isatin. Wie man sieht, sind dies solche Körper, welche zu dem Phenyloxydhydrat in nächster verwandtschaftlicher Beziehung stehen, theils Substitutionsproducte desselben, theils in diese oder in Phenyloxydhydrat selbst leicht überführbar.

Andere, jenen ebenfalls nahe stehende Verbindungen, wie Salicin, Benzoësäure, Phlorizin, Phloretin, Cumarin, Zimmtsäure u. s. w. lassen sich nicht in Chloranil überführen, Indigo liefert nur Spuren davon.

Das Chloranil besitzt folgende Eigenschaften. Es ist ein hellgelber fester Körper, in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in Aether und siedendem Alkohol mit gelblicher Farbe löslich. Aus der heissen alkoholischen Lösung fällt es beim Erkalten in blassgelben glänzenden Schuppen nieder, welche grosse Aehnlichkeit mit krystallisirtem Jodblei haben. Bei 150° C. fängt es an zu verdampfen, und sublimirt zwischen 210° und 220° C. rasch in zarten irisirenden Blättchen. Werden grössere Mengen desselben schnell erhitzt, so schmilzt es, färbt sich dunkelbraun, geräth ins Kochen, und erleidet dann eine partielle Zersetzung.

Das Chloranil ist ein sehr beständiger Körper. Concentrirte Schwefelsäure, heisse Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser verändern es nicht. Schweflige Säure verwandelt es beim Erhitzen in Chlorhydranil: $C_{12}H_2Cl_4O_4$ (Perchlorhydrochinon). — Verdünnte Kalilauge färbt das Chloranil zuerst grünlich schwarz, und löst es dann beim gelinden Erwärmen mit dunkler Purpurfarbe, indem es damit chloranilsaures Kali ($2\,KO \cdot C_{12}Cl_2O_6$) erzeugt, welches sich beim Erkalten in purpurrothen, glänzenden Prismen abscheidet. — Auch wässeriges Ammoniak löst das Chloranil in gelinder Wärme mit blutrother Farbe und bildet damit chloranilamsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO \cdot C_{12}Cl_2(H_2N)O_4$ — In einer wässerigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium löst es sich beim Erwärmen mit gelber Farbe; und auf sofortigen Zusatz von Salzsäure scheidet sich dann ein in Alkohol, Aether und Kali unlöslicher schwefelgelber Körper von noch unbekannter Natur aus. Lässt man die Lösung an der Luft stehen, so färbt sie sich schnell roth, dann braun

und zuletzt schwarz unter Absatz eines schwarzen, körnigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers.

Dichlorchinonsäure (Chloranilsäure).

Zusammensetzung: $2HO . C_{12}Cl_2O_6 + 2HO$. — Diese von Erdmann entdeckte Säure bildet sich in Verbindung mit Kali durch Behandlung des Chloranils mit warmer verdünnter Kalilauge, worin sich jenes mit Purpurfarbe löst. (Concentrirte Kalilauge bewirkt eine weitere Zersetzung.) Beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz, $2KO . C_{12}Cl_2O_6$, in ebenso gefärbten, glänzenden Prismen aus, die Mutterlauge enthält Chlorkalium: $C_{12}Cl_4O_4 + 4KO = 2KO . C_{12}Cl_2O_6 + 2KCl$.

Aus der kalten Auflösung des durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigten chloranilsauren Kalis fällt auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure das Chloranilsäurehydrat von obiger Zusammensetzung in röthlich weissen, glimmerartig glänzenden Schuppen nieder, die nach dem Abfiltriren mennigroth erscheinen. Bei Anwendung überschüssiger Salzsäure scheidet es sich aus der erwärmten Flüssigkeit während des Erkaltens in mennigrothen krystallinischen Körnern oder in stark glänzenden gelbrothen Blättchen ab.

Die Säure löst sich in reinem Wasser mit violettrother Farbe, wird aber durch Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder gefällt. Salpetersäure wirkt zerstörend darauf ein. Beim Erhitzen sublimirt sie zum Theil unverändert, der grösste Theil aber zersetzt sich. — Die beiden Atome Krystallwasser, welche die Säure ausser den beiden basischen Wasseratomen enthält, entweichen bei 115°C.

Die Chloranilsäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet nur mit den Alkalien lösliche, mit den meisten der übrigen Metalloxyde unlösliche Salze.

Chloranilsaures Kali: $2KO . C_{12}Cl_2O_6 + 2HO$. Seine Darstellung und äusseren Eigenschaften sind schon oben beschrieben. Es ist in Wasser und Alkohol mit purpurrother Farbe löslich, weniger in Kalilauge und Salzlösungen, hält bei 100°C. sein Krystallwasser noch zurück, zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen mit schwacher Verpuffung unter Ausstossung purpurfarbener Dämpfe.

Seine wässerige Lösung giebt mit Chlorbarium einen hellbraunen krystallinischen Niederschlag. Dieselbe fällt ferner essigsaures Bleioxyd braun, schwefelsaures Kupferoxyd grünlich braun, salpetersaures Quecksilberoxydul gelbbraun. Salpetersaures Eisenoxyd wird dadurch schwärzlich getrübt, Eisenvitriol und Quecksilberchlorid werden nicht gefällt.

Das chloranilsaure Silberoxyd, $2AgO . C_{12}Cl_2O_6$, fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als rothbraunes, in Wasser nur wenig lösliches Pulver nieder. Es ist wasserfrei.

Dichlorchinonaminsäure (Chloranilaminsäure).

Syn. Chloranilamsäure, Chloranilammon. Von Erdm... entdeckt.

Zusammensetzung = $HO . C_{12}Cl_2(H_2N)O_5 + 5HO$. D... Säure, welche zur Chloranilsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie ... Oxaminsäure zur Oxalsäure, bildet sich aus dem Chloranil durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak. Dasselbe löst sich darin lang... mit blutrother Farbe, und beim Verdunsten der Flüssigkeit krysta... chloranilaminsaures Ammoniumoxyd aus:

$$\underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil}} + 4H_3N + 2HO = \underbrace{H_4NO . C_{12}Cl_2(H_2N)O_5}_{\text{chloranilaminsaures Ammoniumoxyd}} + 2H_4N...$$

Salzsäure oder Schwefelsäure fällen aus der gesättigten Lösung die... Salzes die Chloranilaminsäure in dunkelschwarzen, demantglänzen... Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wa... reinigt. Dieselbe löst sich in warmem Wasser mit violettrother Far..., verliert ihr Krystallwasser zwischen 100° u. 155° C. vollständig. — ... säure und Schwefelsäure zerlegen sie beim Kochen unter Bildung ... Chloranilsäure. Kaustische Kalilauge macht beim Kochen Amm... daraus frei und erzeugt chloranilsaures Kali.

Chloranilaminsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_{12}Cl_2(H_2N)O_5 + 4HO$ (?). Dieses Salz, dessen Darstellung zuvor angegeben ..., krystallisirt aus warmer wässeriger Lösung in kleinen flachen kasta... braunen Nadeln, die bei 120° C. ihr Krystallwasser verlieren. Die ...sung desselben in Wasser besitzt eine blutrothe Farbe. Folgende M... salze werden dadurch gefällt: Chlorbarium mit brauner, essig... res Kupferoxyd mit grünlich brauner Farbe; essigsaures B... oxyd roth, salpetersaures Quecksilberoxyd dunkelbraun. M... Quecksilberchlorid erzeugt es keinen Niederschlag.

Das Silbersalz, $AgO . C_{12}Cl_2(H_2N)O_5$, fällt beim Vermis... des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in rothbrau... Flocken nieder.

Dichlorchinonamid (Chloranilamid).

Zusammensetzung: $C_{12}Cl_2(H_2N)_2O_4$. — Diese Verbindung, welche man ihrer Zusammensetzung nach als Chloranil betrachten kann, worin zwei Atome Chlor durch zwei Atome Amid vertreten sind, entsteht durch gelindes Erhitzen von Chloranil mit alkoholischer Ammoniaklösung. Ein Theil desselben löst sich dabei mit rothbrauner Farbe als chloran...aminsaures Ammoniumoxyd, ein anderer Theil, und zwar desto mehr, ... wasserfreier der Alkohol war, bleibt als dunkel carmoisinroth gefärbt... Chloranilamid in Pulverform zurück:

$$\underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil}} + 4\,H_3N = \underbrace{C_{12}Cl_2\,(H_2N)_2\,O_4}_{\text{Chloranilamid}} + 2\,(H_4NCl)$$

Zur Reinigung wird es mit kaltem Alkohol gewaschen, dann in heissem, mit etwas Kali versetztem Alkohol gelöst und filtrirt. Neutralisirt man darauf die heisse Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheidet sich das Chloranilamid als dunkelcarmoisinrothes, metallglänzendes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver ab. Es ist in Wasser unlöslich, und auch in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich. Dagegen löst es sich unverändert in etwas Kali enthaltendem warmen Alkohol mit violettrother Farbe. Concentrirte Kalilauge zerlegt es unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und Chloranilsäure. Salzsäure, selbst kochende, verändert es nicht. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine rothe Lösung, die durch Zusatz von wenig Wasser blau, von mehr Wasser wieder roth wird. Durch Erhitzen erleidet es grösstentheils eine Zersetzung.

Zu den Abkömmlingen des Chinons zählen noch die interessanten, von Wöhler entdeckten Verbindungen, welche aus jenem durch Aufnahme von im *status nascens* befindlichem Wasserstoff entstehen, nebst den grösstentheils von Städeler beschriebenen chlorhaltigen Substitutionsproducten. Diese Körper sind mit dem Namen Hydrochinone bezeichnet.

Die Hydrochinone bilden sich leicht durch Behandlung des Chinons und der oben beschriebenen Chlorchinone mit wässeriger, schwefeliger Säure, indem zwei Atome der letzteren sich mit dem Sauerstoff von zwei Atomen Wasser in zwei Atome Schwefelsäure verwandeln und die beiden dadurch frei gewordenen Wasserstoffatome dann mit dem vorhandenen Chinon zusammentreten. Die Hydrochinone enthalten demnach die Elemente der Chinone plus 2 At. Wasserstoff, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

Hydrochinon	$C_{12}\,H_6\,O_4$,
Chlorhydrochinon	$C_{12}\,(H_5\,Cl)\,O_4$,
Dichlorhydrochinon	$C_{12}\,(H_4\,Cl_2)\,O_4$,
Trichlorhydrochinon	$C_{12}\,(H_3\,Cl_3)\,O_4$,
Perchlorhydrochinon (Chlorhydroanil) .	$C_{12}\,(H_2\,Cl_4)\,O_4$.

Die beiden letzten Wasserstoffatome im Perchlorhydrochinon ebenfalls durch Chlor umzutauschen, ist noch nicht gelungen, und ohne totale Zerstörung jener Atomgruppe vielleicht auch nicht möglich. — So einfach obiger Bildungsprocess der Hydrochinone erscheint, so wenig vermögen wir uns doch darüber Rechenschaft zu geben, in welcher Verbindungsweise darin die zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, welche sie mehr enthalten, als die correspondirenden Chinone. Auch werden wir schwerlich eher darüber ins Klare kommen, als die Constitution des Chinons selbst erkannt sein wird. Ich werde am Schluss dieses Abschnitts darauf zurückkommen.

Ausser jenen Hydrochinonen haben Wöhler und Städeler noch eine zweite Reihe ähnlicher Verbindungen entdeckt, welche je ein Atom

Wasserstoff weniger als jene, und folglich je ein Wasserstoffat... enthalten, als die zugehörigen Chinone. Man könnte sie demn... eine besondere Classe von Hydrochinonen betrachten. Indess ma... Bildungsweise es sehr wahrscheinlich, dass sie, wie bereits Ger... angenommen hat, Doppelverbindungen sind von jenen wasserstofffrei... Hydrochinonen mit den Chinonen selbst. Von diesen Doppelverb... gen sind folgende bekannt:

Chinon-Hydrochinon:

$$C_{12}H_4O_4 \,.\, C_{12}H_6O_4 = 2\,C_{12}H_5O_4,$$

Chlorchinon-Chlorhydrochinon:

$$C_{12}(H_3Cl)O_4 \,.\, C_{12}(H_5Cl)O_4 = 2\,C_{12}(H_4Cl)O_4,$$

Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon:

$$C_{12}(H_2Cl_2)O_4 \,.\, C_{12}(H_4Cl_2)O_4 = 2\,C_{12}(H_3Cl_2)O_4,$$

Trichlorchinon-Trichlorhydrochinon:

$$C_{12}(HCl_3)O_4 \,.\, C_{12}(H_3Cl_3)O_4 = 2\,C_{12}(H_2Cl_3)O_4,$$

Perchlorchinon-Perchlorhydrochinon (?):

$$C_{12}Cl_4O_4 \,.\, C_{12}(H_2Cl_4)O_4 = 2\,C_{12}(HCl_4)O_4.$$

Wenn diese Vorstellungsweise über die Zusammensetzung ... Verbindungen die richtige ist, so lässt sich erwarten, dass au... obigen noch mehrere andere existiren, z. B. ein Chlorchinon-D... hydrochinon: $C_{12}(H_3Cl)O_4 \,.\, C_{12}(H_4Cl_2)O_4 = C_{24}H_7Cl_3O_8$, fer... Chinon-Dichlorhydrochinon: $C_{12}H_4O_4 \,.\, C_{12}(H_4Cl_2)O_4 = 2\,C_{12}H_4$... welches demnach gleiche empirische Zusammensetzung mit dem ... chinon-Chlorhydrochinon haben würde, sowie ein Chinon-Perchl... chinon: $C_{12}H_4O_4 \,.\, C_{12}(H_2Cl_4)O_4 = 2\,C_{12}H_3Cl_2O_4$, dessen emp... Zusammensetzung der des Dichlorchinon-Dichlorhydrochinons ... kommt, u. s. w. Da, wie wir später sehen werden, das Dichl... Dichlorhydrochinon durch directe Vereinigung seiner beiden ... Bestandtheile entsteht, so lässt sich vermuthen, dass die gleich zusam... gesetzte Verbindung, worin aber die Elemente anders geordn... nämlich Chinon-Perchlorhydrochinon, auf gleiche Weise durch ge... Behandlung einer Mischung von Chinon und Perchlorhydrochin... erzeugt. In dieser Richtung noch anzustellende Versuche möchte... leicht zu weiteren interessanten Resultaten führen.

Hydrochinon.

Farbloses Hydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}H$... Dieser in farblosen Prismen krystallisirende Körper entsteht au... Chinon durch verschiedene Reductionsmittel, z. B. schweflige S... Selen- und Tellurwasserstoff und Zinnchlorür, sowie auch neben ... anderen Verbindungen als Hauptproduct bei der trockenen Destil... der Chinasäure. — Am besten bereitet man es aus dem Chinon, ... man in eine warm gesättigte wässerige Lösung desselben, welch... dem noch ungelöstes Chinon suspendirt enthält, so lange schweflig...

Gas leitet, bis die erst dunkel gefärbte Lösung farblos geworden und alles Chinon aufgelöst ist ($C_{12}H_4O_4 + 2HO + 2SO_2 = C_{12}H_6O_4 + 2SO_3$). Das so gebildete Hydrochinon krystallisirt nach dem Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme aus. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle werden mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es schiesst daraus beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, sehr regelmässigen sechsseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche an.

Das Hydrochinon ist geruchlos, hat einen süsslichen Geschmack, reagirt neutral und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, besonders in den heissen Flüssigkeiten. Es ist leicht schmelzbar, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Zwischen zwei Schalen erhitzt, sublimirt es in glänzenden Krystallblättern, ähnlich wie Benzoësäure. Durch rasches, starkes Erhitzen zerlegt es sich partiell in Chinon und grünes Chinon-Hydrochinon. — Mit Ammoniak versetzt, färbt sich seine Lösung sogleich von der Oberfläche an braunroth, und hinterlässt dann nach dem Verdunsten eine braune, huminähnliche Masse. — Besonders interessant ist sein Verhalten gegen mehrere oxydirende Substanzen, z. B. Eisenchlorid, Salpetersäure, chromsaures Kali u. a., welche seine Lösung dunkel braunroth färben und es dabei in hernach auskrystallisirendes grünes Chinon-Hydrochinon verwandeln.

Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd färbt sich mit Hydrochinonlösung sogleich tief safrangelb, beim Erhitzen scheidet sich daraus rothes Kupferoxydul ab unter Verflüchtigung von Chinon. — Essigsaures Bleioxyd wird von wässerigem Hydrochinon nicht gefällt, mischt man aber allmälig verdünntes Ammoniak hinzu, so entsteht ein sehr voluminöser, blassgelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit stark zusammensinkt und sich in ein gelbgrünes schweres Pulver verwandelt. Derselbe zersetzt sich beim Trocknen, färbt sich braun und riecht nach Chinon. Eine beständigere krystallisirte Verbindung von essigsaurem Bleioxyd mit Hydrochinon von der Zusammensetzung: $2(PbO \cdot C_4H_3O_3) + C_{12}H_6O_4 + 3HO$, erhält man durch Auflösen von Hydrochinon in einer mässig concentrirten warmen Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Dieselbe krystallisirt beim Erkalten in schiefen rhombischen Prismen aus, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Von kochendem Alkohol und Aether wird sie zersetzt. Die Krystalle verlieren bei 100° C. ihr Wasser und werden milchweiss mit Beibehaltung der Form, selbst noch bei 180° C. Stärker erhitzt, schmelzen sie und zersetzen sich. Wird die concentrirte Lösung derselben mit Chinonlösung vermischt, so scheidet sich reines grünes Chinon-Hydrochinon aus. — Das Hydrochinon vereinigt sich mit Schwefelwasserstoff in zwei Verhältnissen zu krystallisirenden Verbindungen.

Das rhomboëdrische Hydrochinon-Sulfhydrat, $3(C_{12}H_6O_4) + 2HS$, entsteht, wenn in eine kalte gesättigte Lösung von farblosem Hydrochinon Schwefelwasserstoff geleitet wird. Die Verbindung fängt

sogleich an, sich in kleinen glänzenden Krystallen abzuscheiden. Erwär man darauf die Flüssigkeit gelinde, während man fortwährend Gas hi durchströmen lässt, so löst sich das Krystallpulver wieder auf, und bei langsamen Erkalten schiesst die Verbindung in sehr regelmässigen far losen durchsichtigen Rhomboëdern an, sehr ähnlich kleinen Kalkspat rhomboëdern. Rasch zwischen Papier ausgepresst und im Vacuum g trocknet, sind sie geruchlos und erhalten sich trocken unverändert. M Wasser benetzt, zerlegen sie sich rasch unter Ausgabe von Schwef wasserstoff.

Das prismatische Hydrochinon-Sulfhydrat, $2\,C_{12}H_6O_4 + H$ scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine bei ohng fähr 40° C. gesättigte Lösung von Hydrochinon in kleinen farblos platten Prismen ab, die durch Umkrystallisiren aus der Mutterlauge bei langsamen Erkalten von ansehnlicher Grösse erhalten werden. Se Verhalten ist dem des vorigen gleich.

Chinon-Hydrochinon.

Grünes Hydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}H_5O$ $= C_{12}H_4O_4 \,.\, C_{12}H_6O_4$. Wie schon oben erwähnt, bildet sich diese schöne Körper aus dem Hydrochinon durch Behandlung verschiedene Oxydationsmittel, die demselben 1 At. Wasserstoff entziehen. Man erhä es ebenfalls durch Vermischen von Chinonlösung mit so viel wässerig schwefliger Säure, Zinnchlorür, oder auch mit einer Lösung von farblos Hydrochinon, bis die Flüssigkeit dunkelbraunroth geworden ist. E scheidet sich dann alsbald in langen, prachtvoll grünen Krystallen a Aehnlich wirken noch viele andere reducirende Substanzen, Zinnchlorü schwefelsaures Eisenoxydul, der durch Electrolyse entbundene Wasse stoff im *status nascens* u. s. w. auf Chinon.

Am zweckmässigsten bereitet man sich jene Verbindung auf folgend Weise. Man theilt eine concentrirte warme Chinonlösung (wozu ma mit Vortheil die ameisensäurehaltige Chinonlösung benutzen kann, d man bei der Bereitung des Chinons erhält) in zwei Theile, versetzt d eine Hälfte mit so viel wässeriger schwefliger Säure, als gerade zur Bi dung von farblosem Hydrochinon erforderlich ist (bis die Flüssigke farblos geworden ist und noch nicht nach schwefliger Säure riecht), un setzt dann die andere Hälfte hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das das Chinon-Hydrochinon in langen, prachtvoll grünen, metallglänzende Prismen ab, dem Murexid ähnlich.

Dieser Körper besitzt einen stechenden Geschmack und schwache Geruch nach Chinon; er ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wass leicht löslich mit tief braunrother Farbe. Alkohol und Aether lösen leicht mit gelber, Ammoniak mit tief grüner Farbe, welche letztere Lö sung an der Luft schnell dunkel braunroth wird. Er schmilzt schon b gelinder Wärme zu einem braunen Liquidum und sublimirt dabei partie in grünen Blättchen; ein Theil zersetzt sich unter Bildung von Chino

Beim Kochen der Lösung destillirt Chinon über, und Hydrochinon bleibt mit einer braunen theerartigen Substanz im Rückstande.

Wird seine alkoholische Lösung mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so bildet sich auf Zusatz von Ammoniak ein lebhaft grüner Niederschlag, der schnell schmutzig grau wird. — Schweflige Säure führt das Chinon-Hydrochinon leicht in farbloses Hydrochinon über. Durch Schwefelwasserstoff wird es in gelbes Sulfhydrochinon (s. d. S. 457) verwandelt.

Chlorhydrochinon.

Farbloses Chlorhydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}(H_5Cl)O_4$. — Es bildet sich durch Auflösen von Chlorchinon in kalter verdünnter schwefliger Säure, sowie durch Behandlung von Chinon mit Chlorwasserstoffsäure: $C_{12}H_4O_4 + HCl = C_{12}(H_5Cl)O_4$. Das Chinon färbt sich beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure sogleich grünlich schwarz, und löst sich dann zu einer erst röthlich braunen, dann farblos werdenden Flüssigkeit, während der Geruch des Chinons verschwindet. Beim Verdunsten in gelinder Wärme krystallisirt das Chlorhydrochinon in strahlig vereinigten farblosen Prismen aus, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Es besitzt einen eigenthümlichen, jedoch schwachen Geruch und süsslichen, zugleich brennenden Geschmack, ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich unter partieller Zersetzung in farblosen glänzenden Blättchen.

Wird seine wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so scheidet sich metallisches Silber theils als Spiegel, theils in Krystallflittern ab. — Mit Eisenchlorid färbt sich dieselbe dunkel braunroth, wird dann milchig und setzt dunkel braunrothe Oeltropfen ab, die nach kurzer Zeit zu einer grünlich braunen, krystallinischen Masse erstarren. Diese sind das

Chlorchinon-Chlorhydrochinon,

auch braunes Chlorhydrochinon genannt. — Zusammensetzung: $C_{12}(H_4Cl)O_4 = C_{12}(H_3Cl)O_4 \,.\, C_{12}(H_5Cl)O_4$. Jene Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich: $2\,C_{12}(H_5Cl)O_4 + Fe_2Cl_3 = C_{12}(H_3Cl)O_4 \,.\, C_{12}(H_5Cl)O_4 + HCl + 2\,FeCl$. — Es bildet sich ebenfalls direct aus dem Chinon, wenn dieses mit weniger Salzsäure übergossen wird, als zur Umwandlung in farbloses Chlorhydrochinon erforderlich ist: $4\,C_{12}H_4O_4 + 2\,HCl = C_{12}(H_3Cl)O_4 \,.\, C_{12}(H_5Cl)O_4 + C_{12}H_4O_4 \,.\, C_{12}H_6O_4$. Wie diese Gleichung zeigt, entsteht dabei gleichzeitig grünes Chinon-Hydrochinon, von dem es sich durch Auswaschen des erhaltenen, auf dem Filter gesammelten, grünlich schwarzen Breies mit kaltem Wasser und verdünntem Alkohol trennen lässt.

Das Chlorchinon-Chlorhydrochinon ist ziemlich flüchtig. Ueberlässt man es, in einem Glasrohr eingeschlossen, eine Zeitlang sich selbst, so sublimirt es in sehr zarten, langen braunen Nadeln, die im hohen

Grade die Eigenschaft haben, die Haut dunkelpurpurroth zu färben. ist in Wasser und Weingeist löslich.

Dichlorhydrochinon.

Farbloses Dichlorhydrochinon. — Zusammensetz. $C_{12}(H_4Cl_2)O_4$. — Seine Bildungsweise ist der des Hydrochinons Chlorhydrochinons analog. Dichlorchinon löst sich beim Erhitzen concentrirter wässeriger schwefliger Säure zu einer farblosen Flüssig woraus beim Erkalten das Dichlorhydrochinon in langen stern gruppirten Nadeln oder in kurzen dicken Prismen auskrystallisirt, die durch Waschen mit kaltem Wasser reinigt, worin es sehr wenig l ist. Es löst sich dagegen leicht in siedendem Wasser sowie in Alk Aether und erwärmter Essigsäure. Aus letzterem Lösungsmittel er man es in schönen perlmutterglänzenden Krystallen. Es ist fast geruc besitzt einen brennend aromatischen Geschmack, fängt bei 120°C. an zarten Nadeln zu sublimiren und schmilzt bei 164°C. zu einer r braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder farblos wird. Auf tinblech erhitzt, verflüchtigt es sich in weissen, aromatisch rie Dämpfen, und verbrennt mit stark leuchtender, grün gesäumter F

Mit verdünnter Kalilauge bildet es eine farblose Lösung, Berührung mit Luft erst grün, dann roth wird, und woraus sich na zer Zeit ein violettes Pulver abscheidet. — Auch von Ammoniak es mit gelber Farbe gelöst. Die Flüssigkeit färbt sich an der Luft intensiv roth, worauf Salzsäure einen bräunlichen Niederschlag er ein Gemenge von einer amorphen und einer krystallinischen Substanz Es löst sich ferner in warmer concentrirter Schwefelsäure ohne V änderung auf, und scheidet sich während des Erkaltens, besonders die Säure Gelegenheit findet, Wasser aufzunehmen, wieder krystalli aus. — Starke, selbst kochende Salzsäure lässt es unverändert, nur geringer Theil wird gelöst. — Salpetersäure, Eisenchlorid salpetersaures Silberoxyd verwandeln es in Dichlorchinon oder violettes Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon.

Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon.

Violettes oder gelbes Dichlorhydrochinon. — Zusammensetzung der violetten Verbindung: $C_{12}(H_3Cl_2)O_4 + 2HO = C_{12}(H_2Cl_2)O_4 \,.\, C_{12}(H_4Cl_2)O_4 + 4HO$. Die gelbe Verbindung wasserfrei. — Erstere kann auf zweierlei Weise dargestellt werden, wohl durch warme Digestion von Dichlorchinon mit einer Lösung farblosem Dichlorhydrochinon, als auch durch Vermischen der letztern heissen Lösung mit oxydirenden Substanzen, am besten mit Eisenchlor. In beiden Fällen wird eine tiefbraune Lösung erhalten, aus der beim Erkalten das violette Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon in Krystallen abscheidet. Sie können durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit werden. — Die Krystalle sind gew

lich kleine, dunkelviolette, sternförmig gruppirte Prismen; hat man die Verbindung durch Vermischen einer heissen concentrirten Lösung von farblosem Dichlorhydrochinon mit Eisenchlorid dargestellt, so krystallisirt sie in langen platten, schwarzgrünen Nadeln von gleicher Schönheit, wie das grüne Chinon-Hydrochinon. Es ist jedoch schwierig, den rechten Punkt zu treffen, wo man mit dem Zusatz von Eisenchlorid aufhören muss, um weder farbloses Dichlorhydrochinon, noch Dichlorchinon beigemischt zu erhalten.

Das Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon hat einen brennend aromatischen Geschmack und schwachen, dem Dichlorchinon ähnlichen Geruch, ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Von siedendem Wasser wird es gelöst, ebenso von heisser Essigsäure; aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten theils unverändert, theils wasserfrei mit gelber Farbe ab. Alkohol, Aether und concentrirte Schwefelsäure entziehen ihm ebenfalls Wasser und lösen es dann mit gelber Farbe. — Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht verändernd darauf ein; concentrirte verwandelt es in Dichlorchinon. — In verdünntem Ammoniak löst es sich mit prachtvoll chromgrüner Farbe, einige Augenblicke später wird die Lösung rubinroth, und auf Zusatz von Salzsäure entsteht dann ein voluminöser, blass cochenillerother Niederschlag. Ganz ähnlich verhält es sich gegen Kali, nur wird die Lösung hernach durch Salzsäure nicht gefällt.

An der Luft erhalten sich die Krystalle des Dichlorchinon-Dichlorhydrochinons unverändert, aber beim Trocknen über Schwefelsäure, sowie auch beim Erwärmen auf 70° C. verlieren sie ihr Wasser, und werden dann gelb, ohne ihre Form zu ändern.

Die wasserfreie gelbe Verbindung wird bei 110° C. roth, nimmt aber beim Abkühlen die frühere Farbe wieder an. Bei 120° C. schmilzt sie zu einer rothen Flüssigkeit und zerfällt dabei in Dichlorchinon und farbloses Dichlorhydrochinon. Im Uebrigen verhält es sich ebenso wie die wasserhaltige Verbindung. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt es theilweise wieder mit Krystallwasser und violetter Farbe aus.

Trichlorhydrochinon.

Farbloses Trichlorhydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}(H_2Cl_3)O_4$. Es entsteht aus dem Trichlorchinon beim Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure, und scheidet sich dann aus der farblosen Flüssigkeit nach dem Eindampfen im Wasserbade grösstentheils in schweren ölartigen Tropfen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Ein Theil desselben krystallisirt dabei sogleich in farblosen Blättern oder platten Prismen. Die einmal abgeschiedene Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und kann daher ohne Verlust durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Schwefelsäure gereinigt werden. In siedendem Wasser schmilzt es und löst sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der es nach dem Erkalten nur dann theilweise wieder auskrystallisirt, wenn dieselbe ganz gesättigt war. Es löst sich leicht in

Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer, und geben ... essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag. Es schmilzt ... über 130° C. und sublimirt in zarten farblosen, irisirenden Blättchen. ... besitzt einen sehr schwachen, aromatischen Geruch und brennenden ... schmack, der hauptsächlich zum Vorschein kommt, wenn es, mit Al... befeuchtet, auf die Zunge gebracht wird.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung ... — Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Trichlorchinon. ... Kalilauge löst es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche an der ... zuerst grün, dann roth und zuletzt braun wird. Auf Zusatz von ... säure entsteht dann ein voluminöser brauner Niederschlag, welcher ... beim Kochen in ein schweres krystallinisches Pulver verwandelt, in ... sich unter dem Mikroskop zwei deutlich verschiedene Körper unterschei... den lassen. Aehnlich verhält es sich gegen Ammoniak.

Vermischt man die Lösung des Trichlorhydrochinons in verdünn... Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich nach einigen Mi... nuten, schneller beim Erwärmen, ein Silberspiegel aus und beim Er... ten der rasch filtrirten Flüssigkeit setzen sich kleine gelbe Krys... blättchen ab. Dieselben Blättchen erhält man aus der wässerigen Tri... chlorchinonlösung mit Eisenchlorid, wobei die Lösung anfangs ... gefärbt wird. Wahrscheinlich sind dieselben identisch mit dem ... Woskresensky entdeckten gelben

Trichlorchinon-Trichlorhydrochinon,

welches derselbe Chlorchinoyl genannt hat.

Zusammensetzung: $C_{12}H_2Cl_3O_4 = C_{12}(HCl_3)O_4 . C_{12}(H_3Cl_3 ...$ — Woskresensky erhielt diesen Körper, indem er über kalt ge... tenes Chinon langsam Chlorgas leitete, und nachdem die ... heftige Einwirkung vorüber war, das Product im Chlorgasstrom su... limirte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet er gel... silberglänzende Blättchen, welche einige Grade über 100° C. schmelzen und dann sublimiren. Derselbe besitzt einen eigenthümlichen, penetr... ten aromatischen Geruch, löst sich selbst in kochendem Wasser n... wenig, dagegen leicht in Aether und heissem Alkohol, woraus er d... Wasser gefällt werden kann. Seine Lösungen reagiren neutral, ... bringen in Metallsalzen keinen Niederschlag hervor. Organische Mate... rien sollen davon dunkelroth gefärbt werden.

Tetrachlorhydrochinon (Chlorhydroanil).

Zusammensetzung: $C_{12}(H_2Cl_4)O_4$. — Diese von Städeler e... deckte Verbindung entsteht durch Kochen von Chloranil mit wässerig... schwefliger Säure, wobei sich die gelbe Farbe der Krystalle allmälig ... eine bräunlich weisse verwandelt. Wenn dieselbe durch Kochen m... schwefliger Säure nicht weiter verändert wird, so filtrirt man das ge... dete, ungelöst gebliebene Chlorhydroanil nach dem Erkalten ab, wa...

es mit kaltem Wasser aus, und löst es, nachdem es getrocknet, in einer Mischung von Aether und schwachem Weingeist. Beim Verdunsten dieser Lösung schiesst es in zarten perlmutterglänzenden, zu Gruppen vereinigten Blättern an, welche, in Menge gesehen, noch immer eine bräunlich weisse Farbe haben. Dieser färbende Körper bleibt beim Auflösen in siedender concentrirter Essigsäure als eine bräunliche, klebende Masse zurück, und die davon getrennte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Magma von zarten weissen Krystallblättern.

Das Chlorhydroanil ist geruch- und geschmacklos, in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen röthen Lackmus und werden durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Es verändert sich nicht bei 150° C.; bei 160° C. färbt es sich schwach braun, zwischen 215° und 220° C. wird es dunkelbraun und beginnt ziemlich rasch zu sublimiren. Noch stärker erhitzt, schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In einem Luftstrom sublimirt es in langen platten farblosen Nadeln.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es selbst in der Wärme nicht verändert. In verdünnter kalter Kalilauge löst es sich leicht ohne Färbung, und wird daraus durch Säuren unverändert und krystallinisch wieder abgeschieden. Aus einer in der Wärme gesättigten Kalilösung schiesst ein nicht näher untersuchtes Kalisalz in prismatischen, wenig gefärbten Krystallen an, welches die Flüssigkeit oft ganz erstarren macht. In Berührung mit der Luft färben sich aber beide, die Lösung wie die Krystalle, roth. — Ammoniak löst es, namentlich beim Erwärmen, mit gelber Farbe; beim Uebersättigen mit Salzsäure färbt sich die Lösung violett, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet. Wird die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium vermischt, so bildet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, der sich in Berührung mit Luft rasch verändert. Die ammoniakalische Lösung selbst, in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt, färbt sich zuerst grün, dann roth, wobei gleichzeitig eine chromgrüne krystallinische Substanz sich ausscheidet. — Unterchlorigsaures Natron färbt das Chlorhydroanil tief grün, ohne es zu lösen, der neu gebildete Körper besteht aus sehr zarten mikroskopischen Prismen. Grössere Krystalle davon erhält man durch Vermischen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Chlorhydroanil mit einigen Tropfen unterchlorigsaurem Natron. Diese Substanz ist in Wasser und Alkohol löslich; beim Erhitzen in einem Glasrohr sublimirt Chloranil mit Zurücklassung einer kohligen Masse.

Wird Chlorhydroanil mit Wasser übergossen, welches etwas Eisenchlorid oder verdünnte Salpetersäure enthält, so färbt es sich beim Erwärmen sogleich gelb. Ebenso wirkt salpetersaures Silberoxyd, wenn es seiner Lösung in schwachem Alkohol zugemischt wird. Dabei scheidet sich metallisches Silber als Spiegel oder graues Pulver ab, und aus der siedend filtrirten Lösung krystallisiren beim Erkalten sehr zarte,

gelbe, rhombische Tafeln, die Chloranil-Chlorhydroanil, $C_{12}C$... $C_{12}(H_2Cl_4)O_4$, zu sein scheinen.

Zur allgemeinen Charakteristik der Chinone und Hydrochin... dient noch Folgendes bemerkt zu werden. Städeler hat bereits ... ner vortrefflichen Arbeit über die Chlorchinone und Hydrochinone auf aufmerksam gemacht, dass die Chlorchinone dem Chinon um so ... licher sind, je weniger Chloratome sie enthalten, dass ferner b... Chlorhydrochinonen die Löslichkeit im Wasser in demselben Maa... nimmt, als sie an Chlor reicher sind, dass die Chlorchinone gar oder nur schwach sauer reagiren, die Chlorhydrochinone dagegen ... lich saure Eigenschaften besitzen, überhaupt den Charakter von ... chen Säuren haben, und mit essigsaurem Bleioxyd weisse Nieder... erzeugen.

Es ist ferner beachtenswerth, dass nach Städelers Versuchen ... Chlorchinone sich mit Salzsäure nicht ebenso verbinden wie das C... und dass sich auf diesem Wege die Chlorhydrochinone nicht dar... lassen.

Bei Untersuchung der Frage nach der chemischen Constitut... Chinons und seiner Abkömmlinge, zu deren gründlicher Erörter... trotz des reichlichen Materials noch immer an den nöthigen Anhalt... ten fehlt, muss das Verhalten des Chloranils gegen Kali und Am... in besonderem Grade unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen... wir entnehmen daraus, dass das Chloranil die Hälfte seiner Chlor... weniger fest gebunden, und überhaupt wohl in ganz anderer Verbind... weise enthält, als die andere Hälfte. Wenn nun, wie man an... muss, das Chinon und Chloranil gleiche Constitution besitzen, so ... man schliessen, dass auch in jenen nicht alle vier Wasserstoffatome gl... Functionen haben. Wir würden dennoch in dem Chinon die substitu... fähige Atomgruppe $C_{12}H_2O_4$ gewisser Maassen als Radical des... wie seiner Abkömmlinge, betrachten können:

Chinon	$(C_{12}H_2O_4)H_2$,
Dichlorchinon . .	$(C_{12}H_2O_4)Cl_2$,
Trichlorchinon . .	$(C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O_4)Cl_2$,
Chloranil	$(C_{12}Cl_2O_4)Cl_2$,
Chloranilsäure . .	$2HO.(C_{12}Cl_2O_4)O_2$,
Chloramilaminsäure	$HO.(C_{12}Cl_2O_4)\left\{\begin{matrix}H_2N\\O\end{matrix}\right\}$,
Chloramilamid . .	$(C_{12}Cl_2O_4)(H_2N)_2$.

Es ist oben beim Dichlorchinon und Trichlorchinon bemerkt, da... Kalilauge zersetzend auf dieselben einwirkt, und dass aus den so er... tenen Lösungen Kalisalze noch unbekannter Säuren auskrystallisiren. ... weniger zu bezweifeln sein möchte, dass die in diesen Salzen enth...

Säuren bezüglich ihrer Zusammensetzung zu dem Dichlorchinon und Trichlorchinon in demselben Verhältniss stehen, wie die Chloranilsäure zum Chloranil, desto grössere Wahrscheinlichkeit ist vorhanden, dass es gelingen werde, durch passende Oxydationsmittel auch das Chinon selbst in eine Chinonsäure von der Zusammensetzung: $2 HO . C_{12} H_2 O_6$ zu verwandeln. Dieselbe liesse sich vielleicht auch noch auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Wasserstoff im *status nascens* auf Chloranilsäure oder chloranilsaures Kali gewinnen: $2 KO . C_{12} Cl_2 O_6 + 4 H = 2 KO . C_{12} H_2 O_6 + 2 HCl$.

Bei den künftigen Versuchen, die chemische Constitution des Chinons und seiner Abkömmlinge festzustellen, ist noch ein anderer Punkt nicht aus den Augen zu verlieren, nämlich dass die Zusammensetzung der meisten jener Verbindung gestatten, das Atomgewicht derselben halb so gross anzunehmen. Allerdings scheint der Annahme, dass das Chinon und Chloranil nach den Formeln $C_6 H_2 O_2$ und $C_6 Cl_2 O_2$ zusammengesetzt seien, die Zusammensetzung des Chlorchinons, Trichlorchinons und einiger Hydrochinone zu widersprechen, doch würde sich z. B. das Trichlorchinon auch wohl als eine Doppelverbindung $= (C_6 H O_2) Cl . (C_6 Cl O_2) Cl$ betrachten lassen, und in ähnlicher Weise auch die übrigen.

Jene Bemerkungen mögen genügen, um zu zeigen, wie viel noch zu erforschen übrig ist, um die chemische Natur und Constitution der Chinone festzustellen.

Kreosot.

Es ist schon oben erwähnt, dass das käufliche, liquide, nicht ganz reine Phenyloxydhydrat unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht wird, dass aber die Substanz, welche Reichenbach, der Entdecker des eigentlichen Kreosots, mit diesem Namen belegt hat, dem Phenyloxydhydrat nur ähnlich, keineswegs jedoch damit identisch ist. Beide besitzen in gleichem Grade die Eigenschaft, leicht faulende organische Stoffe, z. B. Fleisch, wenn dasselbe damit eingerieben wird, vor Fäulniss zu schützen; daher der Name Kreosot (von κρέας, das Fleisch, und σώζω, ich bewahre). Wenn man sie deshalb auch beide im eigentlichsten Sinne des Wortes Kreosote nennen dürfte, so bezeichnen wir doch mit diesem Namen in der Chemie zunächst nur die eine von Reichenbach in dem durch trockne Destillation des Buchenholzes erhaltenen Theer entdeckte Verbindung. Es möge hier beiläufig die Bemerkung Platz finden, dass in dem Rauch unserer mit Holz, namentlich Buchenholz gespeisten Oefen und Heerde Kreosot enthalten ist, und dass derselbe hierdurch hauptsächlich die Eigenschaft erhält, Fleisch, welches längere Zeit darin verweilt hat, vor Fäulniss zu schützen.

Auffallender Weise ist das Kreosot seit seiner Entdeckung von Reichenbach im Jahre 1833 zwanzig Jahre lang fast völlig unbeach-

tet geblieben; erst in der neueren Zeit haben **Völkel**, v. **Gorup** Be-
sanez und **Fairlie** durch ihre Untersuchungen weiteres Licht
diesen Körper verbreitet. Diese drei Chemiker sind indess bez...
der Zusammensetzung des Kreosots zu verschiedenen Resultaten gel...
weshalb diese Frage gegenwärtig noch als eine offene anzusehen i...

Völkel hat aus mehreren, unter sich gut übereinstimmenden An...
lysen die Formel: $C_{24}H_{14}O_5$ für die Zusammensetzung des Kre...
berechnet, dabei übrigens schon beobachtet, dass dasselbe bei der Re...
fication eine partielle Zersetzung erleidet. v. **Gorup Besanez**, des...
analytischen Resultate von denen **Völkels** sehr abweichen, hat dar...
die Formel: $C_{26}H_{16}O_4$ abgeleitet, und glaubt, die Richtigkeit der...
durch die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte erwiesen zu ha...
welche daraus durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzs...
entstehen (s. weiter unten). Endlich hat **Fairlie** beobachtet, dass v...
Sorten aus dem Steinkohlentheer bereiteten, käuflichen sogenannten Kr...
sots, ausser dem Hauptbestandtheil, Phenyloxydhydrat, noch eine h...
loge Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{14}H_8O_2$ enthalten, we...
in fast allen Eigenschaften mit dem aus Buchenholztheer gewonn...
Reichenbach'schen Kreosot genau übereinstimmt, und dass d...
Körper, das Kresyloxydhydrat, $C_{14}H_7O.HO$, bei der Rectificati...
Luft enthaltenden Gefässen eine theilweise Zersetzung erleidet, w...
ein Herabgehen des Siedepunktes zur Folge hat, indem sich daraus du...
Oxydation unter Absonderung eines geringen schwarzen Rückstan...
Wasser und Phenyloxydhydrat bilden. Diese Beobachtung macht ...
erklärlich, weshalb die früheren Analysen zu so abweichenden Resul-
ten geführt haben; denn dieselben sind offenbar mit einer unreinen ge-
mengten Substanz angestellt gewesen.

Von physiologischem Interesse ist die von **Städeler** gemachte Beob-
achtung, dass der Kuhharn, wie der von Menschen und Pferden, neb...
Phenyloxydhydrat einen kohlenstoffreicheren, diesem sehr ähnlichen Kör-
per enthält von schwach sauren Eigenschaften, den derselbe Tauryl...
genannt hat, und der, wie es scheint, mit dem Kreosot identisch ist (...
Annal. d. Chem. Bd. 77, S. 17 ff.).

Das reine Kreosot (Kresyloxydhydrat) ist eine ölartige, farblos...
nicht oder erst nach längerer Zeit etwas dunkelnde, das Licht stark bre-
chende Flüssigkeit von eigenthümlichem, rauchartigem, und zwar von
dem des Phenyloxydhydrats sehr verschiedenem Geruch und beissendem,
brennendem Geschmack, in Wasser wenig löslich, mit Alkohol, Aether und
Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbar. In gewöhnlicher
Essigsäure löst es sich nur zum Theil, in concentrirterer vollständ...
Es hat 1,04 specif. Gewicht bei 11,5° C., siedet bei 203° C. und lässt
sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff unverändert destilliren. Wie
durch seinen höheren Siedepunkt unterscheidet es sich von dem Pheny...
oxydhydrat auch noch wesentlich dadurch, dass es auch bei sehr nie...

ren Temperaturen nicht fest wird. — Entzündet, brennt es mit leuchtender Flamme.

Zur Darstellung jener Verbindung dient sowohl das käufliche rohe, aus Buchenholztheer bereitete Kreosot, welches in Böhmen und Mähren bereitet wird und durch Batka in Prag zu beziehen ist, wie auch die aus Steinkohlentheer gewonnene, eben so genannte Substanz. Ersteres Rohproduct, welches übrigens fast alle Eigenschaften des reinen Kreosots besitzt, ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen, die sich zum grössten Theile durch fractionirte Destillation trennen lassen. Dasselbe geräth, nach v. Gorup, schon bei 90° C. in schwaches Sieden, wobei eine milchig trübe Flüssigkeit, Wasser mit einem leichteren stinkenden Oele, übergeht. Unter fortdauerndem Sieden steigt das Thermometer alsbald auf 160° C. und das Sieden hört dann eine Zeitlang beinahe ganz auf. (Das zwischen 120° und 160° C. Uebergegangene ist klar und besitzt einen eigenthümlichen, von dem des rohen Products verschiedenen Geruch.) Bei 199° C. wird das Sieden wieder stärker und es destillirt nun eine Flüssigkeit in öligen Streifen rasch über, während der Siedepunkt bei 203,5° C. einige Zeit stationär bleibt. Derselbe steigt nachher langsam auf 208° C. und während der Destillation des letzten Restes auf 216° C.

Das zwischen 203° und 208° C. Ueberdestillirte, welches bei Weitem den grössten Theil der Gesammtmasse ausmacht, wird gesondert aufgefangen, dann abermals rectificirt, und diese Operation, nachdem das Destillat einige Tage in einem luftdicht verschlossenen Gefässe über geschmolzenem Chlorcalcium gestanden hat, nochmals wiederholt. Das so erhaltene Kreosot besitzt die obigen Eigenschaften. Es ist bemerkenswerth, dass, wie v. Gorup bemerkt, der Siedepunkt desselben, welcher anfangs auf 203°,5 C. eine Zeitlang stationär bleibt, während der Destillation langsam steigt. Diese Angabe steht im Widerspruche mit der von Fairlie gemachten Beobachtung, wonach derselbe in Folge einer Oxydation fällt.

Nach Fairlie gewinnt man das reine, bei 203° C. siedende Kresyloxydhydrat von der Zusammensetzung: $C_{14}H_7O.HO$, aus manchen Sorten des rohen Phenyloxydhydrats, wenn man die zwischen 200°C. und 224° C. abdestillirten Portionen gesondert auffängt und wiederholt rectificirt, bis man ein bei circa 203° C. siedendes Product erhält. Da, wie schon bemerkt, das siedende Kresyloxydhydrat durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird, so muss jenes Product zuletzt in einer Atmosphäre von Wasserstoff noch einige Male rectificirt werden. Dabei geht gewöhnlich nur eine geringe Menge unterhalb 200° C. über; dieselbe wird beseitigt, und dasjenige gesondert aufgefangen, was bei 200° C. überdestillirt. Fairlie hat nämlich bei dieser Gelegenheit beobachtet, dass jener Körper, wie auch das Phenyloxydhydrat, und wahrscheinlich alle flüchtige Verbindungen in einer Wasserstoffatmosphäre einen um mehrere Grade

niederen Siedepunkt zeigen, als bei der Destillation in lufthaltig... fässen. Bei dem Kresyloxydhydrat beträgt diese Differenz 3°C.

Ueber das chemische Verhalten des unreinen Kreosots und reinen Kresyloxydhydrats stimmen die Angaben von Reichenbach, v. Gorup-Besanez und Fairlie gut überein. Es löst, wie Phenyloxydhydrat, eine Menge von Stoffen auf, so das Jod mit rother Farbe schon in der Kälte, in der Wärme auch Phosphor mit d... gelber Farbe, ferner Schwefel, mit dem es sich erst gelb, dann ... und zuletzt rothbraun färbt. Beim Erkalten setzt es zuerst geschmolzenen Schwefel ab, dann füllt sich die Flüssigkeit mit Schwefelkrystallen. Auch verschiedene Säuren und Salze, z. B. Oxalsäure, Wein..., Traubensäure, Citronsäure, Benzoësäure, Stearinsäure, essigsaure..., essigsaures Bleioxyd u. a., werden von heissem Kreosot aufgenommen und scheiden sich beim Erkalten grösstentheils krystallisirt wieder. Es ist ferner ein Lösungsmittel für verschiedene Harze und Farb... (Indigo). Es coagulirt Eiweiss, wie das Phenyloxydhydrat.

Von diesem unterscheidet sich das Kreosot, ausser durch ... höheren Siedepunkt und der Unfähigkeit, zu krystallisiren, au... durch sein Verhalten gegen Eisenchloridlösung. Wie oben er... wird das Phenyloxydhydrat durch dieses Salz violett-blau ge... das Kreosot hingegen erleidet dadurch keine Farbenveränderung. A... färbt sich ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan in Ber... mit Kreosot, nicht wie durch Phenyloxydhydrat violett oder blau, ... dern höchstens schwach grünlich, welche Färbung die Salzsäure ... für sich allein schon bewirkt.

Verwandlungen des Kreosots. Die Veränderungen, w... das Kreosot durch verschiedene Oxydationsmittel erleidet, sind seh... lich denjenigen, welche wir oben S. 398 beim Phenyloxydhydrat ke... gelernt haben; die Oxydationsproducte sind auch hier noch wenig unt... sucht. — Salpetersaures Silberoxyd wird von Kreosot beim E... wärmen unter Bildung eines schönen Silberspiegels reducirt. — Fr... gefälltes Silberoxyd, wenn man Kreosot tropfenweise darauf ... lässt, erhitzt sich damit bis zur Entzündung und Explosion. Dabei ... steht neben metallischem Silber noch oxalsaures Silberoxyd. Wird ... gekehrt zu Kreosot das Silberoxyd in kleineren Portionen gegeben, ... ist die Einwirkung weniger heftig, und es entstehen dann ... harzartige Producte, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in A... kohol trennen lassen. — Auch die Gold-, Platin-, Quecksilberoxyd- ... übermangansauren Salze geben leicht Sauerstoff an jene Verbindung ... — Eine Mischung von Schwefelsäure mit chromsaurem Kali ... Braunstein bewirkt Verharzung unter Bildung geringer Mengen arom... riechender Oele. — Bleihyperoxyd lässt sowohl das reine Kr... wie auch seine Lösung in Essigsäure unverändert. — Concentrirte Sal... petersäure bewirkt unter Erhitzung und schwacher Gasentwick... Verharzung, nachdem es sich anfangs roth, dann schwarzbraun g...

it. — Wird rauchende Salpetersäure tropfenweise zu Kreosot gebracht, einem Gefässe, welches von Aussen durch Eis gut abgekühlt wird, nimmt es eine dunkelrothe Farbe an, und wenn etwa ein ihm gleiches olumen Säure eingetragen ist, theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichn, eine obere von tief rother Farbe, und eine untere schwarze, theertige. Die obere Schicht, davon abgenommen, erstarrt beim Neutraliren mit Kalilauge zu einer krystallinischen Masse, welche sich schwer kaltem, aber leicht in heissem Wasser löst (Fairlie). Eine von airlie ausgeführte Kalibestimmung passt auf die Formel: KO. $C_{14}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\}O$.

Chlorgas, durch Kreosot geleitet, bewirkt zuerst eine milchige rübung, dann wird die Flüssigkeit bräunlich und endlich purpurroth, ährend gleichzeitig Salzsäuregas in bedeutender Menge entweicht. Es t noch nicht gelungen, aus dem Product eine krystallinische Verbindung, ch überhaupt einen Körper von bestimmter chemischer Zusammenetzung zu erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Kreosot unter schwacher ärmeentwickelung zu einer purpurvioletten Flüssigkeit, die, mit Wasser erdünnt und hernach mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, ein lösliches arytsalz giebt, welches nach dem Verdampfen als weisse körnige Masse urück bleibt. Seine Zusammensetzung scheint der Formel: $BaO . SO_3 + C_{14}H_7O . SO_3$, zu entsprechen.

Kalihydrat wird von Kreosot zu einem klaren Liquidum gelöst, welches sich indess allmälig bräunlich färbt. Aus der Auflösung desselben in wässeriger Kalilauge destillirt das Kreosot beim Kochen, wie es scheint, unverändert ab. Aus der Auflösung des Kreosots in concentrirter wässeriger Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht scheidet sich nach 24 Stunden eine krystallinische Verbindung ab, welche auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Dieselbe ist jedoch sehr unbeständig, auch bildet sich nur wenig davon. — Wird Kreosot mit alkoholischer Kalilauge destillirt, so erfolgt eine theilweise Zersetzung und mit dem Alkohol geht ein aromatisch riechendes Oel über. Schmelzendes Kalihydrat, wie Aetzkalk, zerlegen das Kreosot beim Erhitzen ebenfalls.

Ammoniakflüssigkeit löst es eben so wenig, wie das Phenyloxydhydrat (Fairlie).

v. Gorup Besanez hat aus dem noch unreinen Kreosot, welches er der Formel: $C_{26}H_{16}O_4$, entsprechend zusammengesetzt fand, durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zwei dem Chloranil in rem Ansehen und Eigenschaften ähnliche Verbindungen dargestellt, das Pentachlorxylon, $C_{26}H_7Cl_5O_6$, und das Hexachlorxylon, $C_{26}H_6Cl_6O_6$, und aus letzterem durch Behandlung mit wässeriger schwefliger Säure wiederum einen dem Hydrochinon entsprechenden Körper, das Hexachlorhydrochinon, erhalten, von der Zusammensetzung: $C_{26}H_{10}Cl_6O_6$.

Letzterer krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, zolllangen Na-

deln, der Benzoësäure sehr ähnlich; er verwandelt sich leicht, z. B. durch Kochen mit Wasser, Behandlung mit Essigsäure, Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd in eine violette oder gelbe Verbindung, von der Gorup Besanez vermuthet, dass sie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu dem Hexachlorhydrochinon in der nämlichen Beziehung stehe, wie das violette und gelbe Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon zu dem Dichlorhydrochinon.

Obgleich die von demselben erhaltenen analytischen Resultate mit den angegebenen Formeln des Hexachlorxylons und Hexachlorhydroxylons sehr gut übereinstimmen, so lassen doch die von Fairlie gemachten Beobachtungen über die Veränderung, welche das Kresyloxydhydrat beim Destilliren erleidet, vermuthen, dass bei Wiederholung jener Versuche mit reinem Kresyloxydhydrat andere Resultate gewonnen werden.

Tolyl.

Mit diesem Namen bezeichne ich den nach der Formel: $C_{14}H_7$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoff, welcher als Radical im Tolyloxydhydrat u. a. enthalten ist. Wie man sieht, hat dieses Radical dieselbe Zusammensetzung, wie das Kresyl, und man würde beide gewiss für identisch halten, wenn nicht ihre ebenfalls gleichzusammengesetzten Oxydhydrate, das Tolyloxydhydrat und Kresyloxydhydrat, zwei ganz verschiedene Körper wären. So auffallend eine solche für den speciellen Fall noch nicht erklärte Isomerie ist, so steht diese Beobachtung doch wenigstens nicht vereinzelt da. Auch das Vinyl, C_4H_3, z. B. ist mit dem Acetyl isomer. Die gänzliche Verschiedenheit ihrer Verbindungen findet hier eine genügende Erklärung durch die hinlänglich begründete Annahme, dass das Acetyl Methyl in gepaarter Verbindung mit zwei Atomen Kohlenstoff enthält, $(C_2H_3)^\frown C_2$, und sich demnach den gepaarten Metallradicalen, Kakodyl, Stibmethyl ff. anschliesst, während, wie es scheint, im Vinyl alle vier Kohlenstoffatome, ähnlich wie im Aethyl, gleiche Funktionen haben. Auch beim Tolyl und Kresyl dürfte vielleicht die verschiedene Natur ihrer analogen Verbindungen am einfachsten dadurch zu erklären sein, dass dieselben ihre näheren Bestandtheile auf verschiedene Weise gruppirt enthalten. Man könnte sich vorstellen, dass das eine Radical das Homologon vom Phenyl sei, wie es in der Formel: $C_{14}H_7$, ausspricht, wogegen das andere Radical sich etwa als Phenyl betrachten liesse, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Methyl ersetzt ist: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} = C_{14}H_7$. — Ich bemerke hierbei jedoch ausdrücklich, dass die oben geäusserte Vorstellung jeder thatsächlichen Begründung entbehrt, und nur deshalb ausgesprochen ist, um zu zeigen, dass die Annahme einer verschiedenen Gruppirung der näheren Bestandtheile des Tolyls und Kresyls überhaupt möglich sei.

Tolyloxydhydrat.

Syn. **Tolylalkohol**; **Benzoëalkohol**. — **Zusammensetzung:** $C_{14}H_7O.HO$.

Dieser unlängst von Cannizzaro entdeckte Alkohol ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum von schwachem angenehmen Geruch, mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff mischbar, in Wasser unlöslich, schwerer als dieses, siedet bei 204° C.; er hat demnach gleiche Siedetemperatur wie das isomere Kresyloxydhydrat.

Man erhält das Tolyloxydhydrat aus dem gereinigten Bittermandelöl, dem Benzoylwasserstoff, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, wobei zwei Atome des ersteren sich in Tolyloxydhydrat und Benzoësäure verwandeln:

$$\underbrace{2C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + KO.HO = \underbrace{C_{14}H_7O.HO}_{\text{Tolyloxydhydrat}} + \underbrace{KO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Kali.}}$$

Man vermischt zu diesem Zwecke eine Lösung von 1 Vol. Benzoylwasserstoff in dem gleichen Volumen Alkohol mit 3 bis 4 Vol. einer alkoholischen Kalilauge von 1,02 specif. Gewicht. Die Mischung erwärmt sich, und wird nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei von benzoësaurem Kali, mit Tolyloxydhydrat getränkt. Man fügt hernach so viel siedendes Wasser hinzu, dass das benzoësaure Kali völlig gelöst wird, destillirt den grössten Theil des Weingeistes ab, setzt dann zum Rückstande noch mehr Wasser bis zur eintretenden Trübung, und schüttelt mit Aether. Dieser nimmt daraus das Tolyloxydhydrat auf. Dasselbe bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Wasserbade als braune ölartige Substanz zurück, und wird nach dem Entwässern über geschmolzenes Kalihydrat durch wiederholte Rectification rein erhalten.

Diese Bildungsweise des Tolylalkohols hat für die theoretische Chemie ein ganz besonderes Interesse, weil sie das erste Beispiel von der Umwandlung eines Aldehyds in den zugehörigen Alkohol liefert, und uns die Aussicht eröffnet, vielleicht aus sämmtlichen Aldehyden die betreffenden Alkohole zu gewinnen. Von den Aldehyden zu deren Säuren ist nur ein so kleiner Schritt weiter, dass durch jene Entdeckung Cannizzaro's auch die Lösung der weiteren Aufgabe, aus den Säuren die zugehörigen Alkohole zu reproduciren, in nahe Aussicht gestellt ist.

Ich will hier nur noch darauf hinweisen, dass so leicht und so einfach nach der obigen Gleichung die Spaltung der Elemente des Benzoylaldehyds in Tolylalkohol und Benzoësäure sich veranschaulichen lässt, wir doch bei der Erklärung derselben auf eine grosse Schwierigkeit stossen, wenn wir in dem Benzoëaldehyd und der Benzoësäure das gepaarte sauerstofffreie oder sauerstoffhaltige Radical $(C_{12}H_5)C_2$ oder $(C_{12}H_5)C_2O_2$ annehmen, worin 2 At. Kohlenstoff eine andere Rolle

spielen als die übrigen, dagegen den Alkohol des Benzoëaldehyds und der Benzoësäure als das Oxydhydrat eines Radicals $C_{14}H_7$ betrachtet, von dem wir uns vorstellen, dass darin sämmtliche Kohlenstoffatome gleichartig sind. Wenn man diesen Vorstellungen durch die nachstehenden, zu einer Gleichung vereinigten Formeln einen symbolischen Ausdruck giebt:

$$2\,\underbrace{[(C_{12}H_5)C_2O_2\,.\,H]}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + KO\,.\,HO = \underbrace{C_{14}H_7O\,.\,HO}_{\text{Tolyloxydhydrat}} + \underbrace{KO\,.(C_{12}H_5 ...}_{\text{Benzoësaures ...}}$$

so erkennt man auf den ersten Blick, dass hier eine Metamorphose von ungewöhnlicher Art supponirt wird. Es ist schwierig, zu verstehen, wie die mit dem Benzoëaldehyd vermischte Kaliflüssigkeit bei den 14 Kohlenstoffatomen des Benzoylradicals, von denen zwei eine ganz andere Stellung einnehmen, als die zwölf übrigen, wieder eine so innige Verschmelzung derselben bewirken soll, wie wir es uns bei den für gleichwerthig angenommenen 14 Kohlenstoffatomen des Tolyls vorstellen. Ich halte sogar eine solche Vorstellung für so unwahrscheinlich, dass ich vielmehr der Ansicht bin, jene Thatsache werde mit dazu dienen, unsere Ansichten über die Constitution der Alkohole in Etwas zu modificiren. Ich werde hierauf weiter unten am Schlusse dieses, die Aetherarten und ihre Verbindungen behandelnden Abschnittes ausführlicher zurückkommen.

Cannizzaro hat noch eine andere Darstellungsmethode des Tolylalkohols beschrieben, welche die vermuthete Identität jenes Alkoholradicals mit dem im Toluol supponirten Radical aufs Unzweideutigste beweist. Es ist nämlich Cannizzaro gelungen, den Tolylalkohol aus dem Toluol selbst zu gewinnen, zunächst durch Verwandlung desselben mittelst Chlorgas in Tolylchlorür (s. d.), sodann durch weitere Umwandlung des Tolylchlorürs in essigsaures Tolyloxyd, und schliesslich durch Kochen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge, wobei essigsaures Kali und Tolyloxydhydrat entstehen.

Zur Bereitung des essigsauren Tolyloxyds lässt man Tolylchlorür zwei bis drei Stunden lang mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali in einem so vorgerichteten Apparate kochen, dass das Verdampfende stets condensirt zurückfliesst, trennt nach vollendeter Zersetzung das Flüssige vom ausgeschiedenen Chlorkalium durch Filtriren, und destillirt aus dem Filtrat den grössten Theil des Alkohols ab. Der Rückstand besteht dann aus zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere, welche das essigsaure Tolyloxyd enthält, wird abgenommen und für sich destillirt, wobei man das bei 210° C. Uebergehende gesondert auffängt. — Wird dieses Product, das reine essigsaure Tolyloxyd, mit concentrirter alkoholischer Kalilösung in einem ähnlichen Apparate anhaltend gekocht, hernach der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, und von dem sich wiederum in zwei Flüssigkeitsschichten theilenden Rückstande die obere Schicht gesondert destillirt, so geht bei 204° C. der Tolylalkohol

über, den man durch wiederholtes Rectificiren rein und von constanter Siedetemperatur erhält.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Tolyloxydhydrat eine vollkommene Analogie mit den gewöhnlichen Alkoholen, namentlich in so fern, als es leicht gelingt, dasselbe durch die nämlichen Oxydationsmittel in den zugehörigen Aldehyd (Benzoylwasserstoff) und weiter in Benzoësäure zu verwandeln, durch welche wir das Aethyloxydhydrat in Aldehyd und Essigsäure überführen. Da es nicht gelingt, in gleichem Sinne das Kresyloxydhydrat und Phenyloxydhydrat zu oxydiren, so liegt es nahe, zu vermuthen, dass diese Verbindungen ihre näheren Bestandtheile in anderer Weise gruppirt enthalten, als die normalen Alkohole. Weiter erhält hierdurch die Annahme einige Wahrscheinlichkeit, dass auch neben dem Phenyloxydhydrat ein demselben gleich zusammengesetzter Alkohol existire, welcher zu jenem in ähnlicher Beziehung stehe, wie das Tolyloxydhydrat zum Kresyloxydhyrat.

Das Tolyloxydhydrat wird durch Erwärmen mit stark verdünnter Salpetersäure in Benzoylwasserstoff, durch Chromsäure in Benzoësäure verwandelt. — Chlorwasserstoffsäuregas wird davon absorbirt und erzeugt damit Tolylchlorür. — Mit Schwefelsäure und Essigsäure destillirt, geht es in essigsaures Tolyloxyd über. — Wird sein Dampf durch eine mit Platinschwamm gefüllte glühende Röhre geleitet, so bildet sich ein Gemenge verschiedener Producte, unter denen Benzol leicht zu erkennen ist. — Fluorsilicium ist ohne Einwirkung darauf.

Fluorbor wird von dem Tolyloxydhydrat unter Wärmeentwickelung absorbirt, und erzeugt damit eine amorphe harzartige Masse von der Zusammensetzung $C_{14}H_6$ oder $C_{28}H_{12}$, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, sich aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löst. Dieselbe Substanz entsteht auch durch Schütteln jenes Alkohols mit gewöhnlicher Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit Chlorzink, wasserfreier Phosphorsäure oder wasserfreier Borsäure. Letztere verwandelt ihn jedoch zunächst, nämlich bei einer Temperatur von 100° bis 120° C., in Tolyloxyd und erst bei höherer Temperatur in die Verbindung $C_{14}H_6$.

Durch alkoholische Kalilauge, welche das Tolyloxydhydrat aus dem Benzoylwasserstoff erzeugt, wird es bei grösserer Concentration wieder zerlegt. Wird nämlich dieser Alkohol mit concentrirter weingeistiger Kalilösung destillirt, und, wenn aller Weingeist übergegangen ist, der feste Rückstand weiter erhitzt, so geht Toluol mit etwas unzersetztem Tolyloxydhydrat in die Vorlage über, von welchem ersteres durch fractionirte Destillation und Behandlung des zuerst übergegangenen Destillats mit concentrirter Schwefelsäure befreit werden kann.

Es verdient bemerkt zu werden, dass das Tolyloxydhydrat nicht bloss mit dem Kresyloxydhydrat, sondern auch noch mit phenylsaurem Methyloxyd (Anisol), $C_2H_3O \quad C_{12}H_5O$, isomer ist.

Tolyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{14}H_7O$. — Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche, unter gewissen Richtungen betrachtet, eine schwach indigblaue Färbung zeigt; siedet zwischen 310° und 315° C.

Das Tolyloxyd entsteht aus dem Tolyloxydhydrat durch Wasserentziehung, am besten vermittelst wasserfreier Borsäure, wenn man letztere, fein gepulvert, mit demselben zu einem Teige anmacht, und diesen in einem verschlossenen Kolben einige Stunden lang auf 130° bis 150° C. (in einem Oelbade) erhitzt. Die Mischung erhärtet dabei und färbt sich braun. Sie wird mit siedendem Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt, bis alle Borsäure aufgelöst ist; auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt dann ein grünlich-braunes Oel, ein Gemenge von Tolyloxyd und Tolyloxydhydrat nebst harzartigem Kohlenwasserstoff. Bei der fractionirten Destillation desselben geht zuerst Tolyloxydhydrat über. Das hernach zwischen 300° und 315° C. Ueberdestillirende ist Tolyloxyd.

Das Tolyloxyd, in einer verschlossenen Röhre wenige Grade über 315° C. erhitzt, färbt sich bernsteingelb, und verwandelt sich, ohne Bildung gasförmiger Producte, hauptsächlich in Benzoylwasserstoff und Toluol, welche zusammen die Elemente von 2 At. Tolyloxyd enthalten.

$$\underbrace{2\,C_{14}H_7O}_{\text{Tolyloxyd}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + \underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol.}}$$

Gleichzeitig scheint noch eine zweite Umlagerung der Elemente in einem anderen Sinne zu erfolgen, nämlich eine Spaltung des Tolyloxyds in Wasser und den harzartigen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_6$, von dem sich zugleich immer etwas erzeugt.

Tolylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{14}H_7Cl$. — Es ist eine das Licht stark brechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von starkem Geruch; siedet zwischen 175° und 176° C.; sein specifisches Gewicht beträgt 1,117 bei 0° C. Es entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Tolyloxydhydrat, welches sich dabei unter starker Wärmeentwickelung in zwei Flüssigkeitsschichten theilt, deren untere eine wässerige Lösung von Chlorwasserstoff ist. Die obere Schicht enthält das Tolylchlorür, welches durch Waschen mit Wasser und fractionirte Destillation zu reinigen ist.

Das Tolylchlorür bildet sich nach Cannizzaro auch aus dem Tolylwasserstoff (Toluol), wenn man letzteres in einem Strome von trockenem Chlorgas destillirt, und mit dem zuerst übergegangenen Theile des Destillats, welcher leichter als Wasser ist, dieselbe Operation wiederholt. Das flüssige Product wird mit Wasser und concentrirter wässeriger Kalilauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destil-

ion unterworfen. Das zwischen 170° und 180° C. Uebergehende wird sich gesammelt, und mit diesem Theile die fractionirte Destillation so wiederholt, bis man ein zwischen 175° und 176° C. siedendes Pro-ct, das Tolylchlorür, erhält. Da sich bei diesen Destillationen immer kleiner Theil des Tolylchlorürs unter Ausgabe von Chlorwasserstoff setzt, so ist es schwer, auf diesem Wege ein vollkommen reines Pro-ct zu erhalten. Am besten erreicht man dies durch Destillation im leeren Raume, wobei man die mittleren Portionen als die reinsten ge-dert auffängt.

Kochende wässerige Kalilauge zerlegt das Tolylchlorür unter Bil-ng von Chlorkalium und Tolyloxydhydrat. Dagegen lässt es sich vom ken Kalihydrat fast ganz unverändert abdestilliren. — Beim Kochen alkoholischer Kalilauge entsteht Chlorkalium und Tolyloxyd-Aethyl-rd, $C_4H_5O \cdot C_{14}H_7O$. — Alkoholische Lösungen von essigsaurem Kali l Cyankalium geben damit beim Kochen einerseits essigsaures Tolyl-rd, andererseits Tolylcyanür, welches letztere sich beim Kochen mit lilauge in Ammoniak und Toluylsäure, $HO \cdot (C_{14}H_7)C_2O_3$, zerlegt. — t einer alkoholischen Ammoniaklösung in einem Wasserbade erhitzt, ibt es Chlorammonium und eine krystallisirbare Basis, wahrscheinlich lylamin (Toluidin).

Tolylwasserstoff (Toluol).

Syn. Benzoën, Dracyl. — Ist im Jahre 1838 von Pelletier und alter zuerst beobachtet, hernach von Deville genauer studirt.

Zusammensetzung: $C_{14}H_8 = C_{14}H_7 \cdot H$. — Das Toluol ist eine rblose, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare, darauf schwim-ende Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, dem des Benzols täuschend nlichen Geruch und brennendem Geschmack. Alkohol und Aether lö-n es leicht auf. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,87; seine Dampf-chte ist von Deville = 3,26 gefunden. Es siedet bei 103,5° C. Die ngaben über seine Siedetemperatur variiren bedeutend, zwischen 103,5° id 114° C. Ohne Frage ist die erstere Zahl die richtigere, welche auch r nach dem Gesetze der Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen ho-ologer Verbindungen berechneten Zahl am nächsten kommt.

Siedetemperatur des Benzols 80,4 }
" " Toluols 103,5 } Differenz 23,1.

Von dem so ähnlichen Benzol unterscheidet sich das Toluol wesent-ch noch dadurch, dass es nicht so, wie jenes, bei 3° C. fest wird, son-ern selbst unter dieser Temperatur flüssig bleibt. — Es brennt mit euchtender russender Flamme.

Das Toluol ist gleich dem Benzol ein sehr häufiges Product der rockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Stoffe. Am einfach-ten ist seine Bildungsweise aus der Tolulylsäure, $HO \cdot (C_{14}H_7)C_2O_3$, zu der es in dem nämlichen Verhältnisse steht wie das Benzol zur Benzoë-säure. Die Toluylsäure, mit Natronkalk innig gemischt und in einer

Retorte erhitzt, zerlegt sich geradeauf in Toluol und Kohlensäure, welche letztere mit dem Natron (oder Kalk) verbunden zurückbleibt:

$$\underbrace{HO.(C_{14}H_7)C_2O_3}_{\text{Toluylsäure}} + (NaO.HO + CaO.HO) = \underbrace{(C_{14}H_7)H}_{\text{Toluol}} + NaO.CO_2$$
$$+ CaO.CO_2 + 2HO.$$

Ueber seine Bildungsweise aus dem Tolyloxydhydrat siehe S. 454.

Das Toluol ist ferner unter den flüssigen Producten der trockenen Destillation des Holzes und verschiedener Harze, des Tolubalsams (daher sein Name), des Drachenblutes und des gemeinen Harzes beobachtet. In reichlichster Menge kommt es in dem bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen als Nebenproduct gewonnenen Theeröl vor und macht einen Hauptbestandtheil des durch fractionirte Destillation hieraus erhaltenen Oelgemisches aus, welches unter dem Namen leichtes Steinkohlentheeröl in den Handel kommt.

Unter dem Namen Benzol wird ein noch reineres Präparat verkauft, welches vollkommen farblos ist, wie reines Benzol riecht, und ungefähr zwischen 85° und 120° C. siedet. Durch fractionirte Destillation lässt sich daraus leicht eine bedeutende Menge chemisch reines Benzol und zugleich viel Toluol gewinnen. Es gelingt übrigens nicht, aus solchen Mischungen von Benzol, Toluol und anderen Kohlenwasserstoffen von höherem Siedepunkte, durch blosse fractionirte Destillation ein Product zu erhalten, welches constant bei 103,5 siedet. Meistens bekommt man durch sehr oft wiederholte fractionirte Destillationen eine Flüssigkeit, welche bei etwa 108° zu sieden beginnt, und deren Siedetemperatur dann langsam bis auf 110° oder gar bis 112° C. steigt. Indessen soll nach einer Angabe von Church durch Destillation eines solchen Products über Natrium reines Toluol von 103,5° C. Siedetemperatur zu gewinnen sein. Wahrscheinlich bindet oder zerstört das Natrium hierbei eine dem Toluol hartnäckig anhängende Substanz, welche die Siedetemperatur desselben erhöht.

Verwandlungen des Tolylwasserstoffs. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Toluol grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol. Chlorgas wirkt energisch darauf ein, und wird davon unter Wärmeentwickelung in grosser Menge absorbirt. Nach Deville entstehen hierbei verschiedene Producte. Wird Toluol im Dunkeln mit trockenem Chlorgas gesättigt, und das Product noch mehrere Tage lang bei Abschluss des Lichtes mit überschüssigem Chlor in Berührung gelassen, darauf das dünnflüssige Liquidum bei gelinder Wärme durch einen Strom von Kohlensäure von dem überschüssigen Chlorgas befreit, dann in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis Salzsäuredämpfe anfangen zu entweichen, und das Destillat rectificirt, so erhält man ein farbloses dünnflüssiges Liquidum, welches bei circa 170° C. siedet und Tolylchlorür ist. Eine ähnliche etwas modificirte Darstellungsweise desselben findet sich Seite 484 angegeben.

Leitet man bei zerstreutem, aber starkem Tageslicht Chlorgas so lange in kalt gehaltenes Toluol, bis keine Salzsäuredämpfe mehr daraus entweichen, so entsteht eine chlorreichere farblose Flüssigkeit, die nach Deville aus $C_{14}H_6Cl_4$ besteht, und als Dichlortolylchlorür-Chlorwasserstoff, $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl\ .\ HCl$, betrachtet werden kann. Sie lässt sich nicht wie das Tolylchlorür unzersetzt destilliren, sondern giebt dabei Chlorwasserstoffgas aus. — Bei noch länger fortgesetztem Einleiten von Chlorgas in jene Flüssigkeit wird noch mehr davon aufgenommen, und wenn man die Einwirkung desselben zuletzt durch Erwärmen unterstützt, so beginnt die Bildung einer festen krystallinischen Substanz. Die ölige Flüssigkeit, woraus die Krystalle sich abgeschieden haben, hat nach Deville die Zusammensetzung $C_{14}H_5Cl_7$, und dürfte als Tetrachlortolylchlorür-Dichlorwasserstoff, $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_4\end{matrix}\right\}Cl\ .\ 2\,HCl$, anzusehen sein. Die gleichzeitig gebildete krystallinische Substanz, welche sich besonders unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, zuletzt in ziemlicher Menge bildet, die aber selbst durch Umkrystallisiren aus heissem Aether schwer von dem vorigen Oel zu trennen ist, soll der Formel $C_{14}H_6Cl_8$ entsprechend zusammengesetzt sein, d. i. Tetrachlortolylchlorür-Trichlorwasserstoff, $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_4\end{matrix}\right\}Cl\ .\ 3\,HCl$. Beide Körper sind nicht unzersetzt destillirbar. — Wenn man sie zehn bis zwölf Mal in einem Strom von Chlorgas destillirt, so verwandeln sie sich zuletzt ganz in einen neuen krystallinischen, stark seideglänzenden Körper, welcher nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Aether sich unzersetzt sublimiren lässt und aus $C_{14}H_2Cl_6$ besteht, demnach die Zusammensetzung des fünffach gechlorten Tolylchlorürs $= C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_5\end{matrix}\right\}Cl$ hat.

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Toluol je nach der Dauer der Einwirkung in Tolylnitrür, $(C_{14}H_7)NO_4$, oder Nitrotolylnitrür, $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$.

Concentrirte Schwefelsäure lässt es in der Kälte unverändert, und wirkt auch beim Erhitzen nur wenig zersetzend darauf ein. Aber rauchende Schwefelsäure löst es und erzeugt damit Tolyldithionsäure, $HO\ .\ (C_{14}H_7)S_2O_5$, nebst Tolylthionoxyd, $(C_{14}H_7)SO_2$, welches letztere sich meist nur in geringer Menge auf Zusatz von Wasser als glänzende krystallinische Masse abscheidet.

Tolylnitrür (Nitrotoluol).

Zusammensetzung: $(C_4H_7)NO_4$. — Es ist eine schwach gelbliche flüchtige Flüssigkeit von angenehmem, dem des Bittermandelöls sehr ähnlichen Geruch und süsslichem, hintennach etwas bitterem Geschmack,

in Wasser unlöslich, mit Alkohol mischbar. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,8, seine Dampfdichte ist gleich 4,95 gefunden (Deville). Es siedet bei 225° C.

Das Nitrotoluol entsteht auf gleiche Weise wie das Nitrobenzol, wenn man in kalte rauchende Salpetersäure unter Umschütteln so lange Toluol einträgt, als dies noch davon aufgelöst wird, dann gelinde erwärmt und die rothe Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt. Das hierdurch ausgeschiedene, intensiv roth gefärbte Nitrotoluol wird wiederholt und abwechselnd mit Wasser und Sodalösung geschüttelt und einige Male rectificirt, bis man es fast farblos und von constantem Siedepunkt erhält.

In seinem chemischen Verhalten zeigt es die vollkommenste Analogie mit dem Nitrobenzol. Mit alkoholischer Kalilauge destillirt geht zuerst Alkohol und zuletzt ein röthliches Oel über, welches vielleicht eine dem Azobenzid entsprechende Zusammensetzung hat. — Wässerige Kalilauge greift es gleichfalls lebhaft an und färbt sich damit roth. Beim Uebersättigen mit Salzsäure scheidet sich daraus ein braunes amorphes Pulver aus. — Durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure wird das Nitrotoluol in festes Dinitrotoluol verwandelt. Durch Behandlung mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung, sowie mit Eisenfeile und Essigsäure, geht es in Tolylamin (Toluidin) über. — Schwefligsaures Ammoniak in concentrirter wässeriger Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Nitrotoluol anhaltend unter allmäligem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak gekocht, erzeugt damit amidotolyldithionsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO \cdot C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\H_2N\end{matrix}\right\}S_2O_5$ (Hilkenkamp).

Nitrotolylnitrür (Dinitrotoluol).

Zusammensetzung: $C_{14}H_6N_2O_8 = C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$. — Es ist eine feste, in langen und stark glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, schmilzt bei 71° C., und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer harten, brüchigen, strahligen Masse. Bei 300° C. fängt es an zu sieden, lässt sich jedoch nicht ohne Zersetzung überdestilliren.

Das Dinitrotoluol entsteht aus dem Toluol oder Nitrotoluol durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, bis etwa $^3/_4$ der letzteren überdestillirt ist, oder durch Behandlung von Toluol mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und starker Salpetersäure. Beim nachherigen Verdünnen mit Wasser scheidet es sich als eine feste krystallinische Masse aus; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Gegen Kalilauge zeigt es ein ganz ähnliches Verhalten wie das Nitrotoluol. — In alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium digerirt, geht es unter Abscheidung von Schwefel in Nitrotoluidin über.

Durch länger fortgesetzte Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird es nach Deville nicht weiter verändert.

Xylol.

Mit diesem Namen ist ein von Cahours entdeckter flüssiger Kohlenwasserstoff benannt, welcher in der mit dem Benzol beginnenden Reihe homologer Kohlenwasserstoffe das dritte Glied bildet. Derselbe ist nach der Formel $C_{16}H_{10} = (C_{16}H_9)H$ zusammengesetzt, und ist als die Wasserstoffverbindung des noch unbekannten Radicals $C_{16}H_9$, des Xylyls, zu betrachten. — In seinem physikalischen wie in dem chemischen Verhalten zeigt es die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol und Toluol; seine Siedetemperatur, welche bei 126,2° C. (Church) liegt, ist um 22,5° C. höher als die des letzteren.

Es bildet sich mit jenen zugleich bei der trockenen Destillation von Holz und Steinkohlen. Am vortheilhaftesten bedient man sich zu seiner Darstellung der bei der Gewinnung des Benzols aus dem gereinigten leichten Steinkohlentheeröl (s. Seite 437) übrig bleibenden, weniger flüchtigen Producte, indem man zunächst die zwischen 120° und 140° C. übergehende Portion gesondert auffängt, und dann aus dieser durch oft wiederholte fractionirte Destillation ein bei 126° C. siedendes Product isolirt. — In gleicher Weise kann man es aus dem Oel gewinnen, welches sich aus dem rohen Holzgeist auf Zusatz von Wasser abscheidet, und welches fast genau dieselben Gemengtheile wie das Steinkohlentheeröl enthält.

Mit rauchender Schwefelsäure verbindet sich das Xylol zu einer aus dieser Mischung in Krystallen anschiessenden Säure, der Xylyldithionsäure: $HO.(C_{16}H_9)S_2O_5$. — Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht verwandelt das Xylol, wenn man dieses unter Abkühlung der Säure langsam in dieselbe einträgt, in

Nitroxylol, $(C_{16}H_9)NO_4$, welches nach dem Waschen mit Wasser, bis die Säure vollständig entfernt ist, eine gelbe ölartige Flüssigkeit darstellt, die in Wasser leicht untersinkt, von ähnlichem, jedoch weniger angenehmem Geruch, wie das Nitrobenzol. Im reinen Zustande hält es sich an der Luft unverändert. — Durch Behandlung des Nitroxylols mit verschiedenen Reductionsmitteln, Wasserstoff im *status nascens*, oder Schwefelwasserstoff, geht dasselbe in eine Salzbasis, das Xylylamin (Xylidin) über. — Sein Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure ist gleich dem des Xylols, es vereinigt sich damit zu Nitroxylyldithionsäure von der Zusammensetzung: $HO.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\NO_4\end{matrix}\right\}S_2O_5$.

Cumyl.

Dieser bis jetzt noch nicht isolirte Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{18}H_{11}$ ist in dem Cumylwasserstoff (Cumol), Cumyl... (Cumidin) und verschiedenen anderen Verbindungen als Radical anzunehmen.

Cumylwasserstoff (Cumol).

Zusammensetzung: $C_{18}H_{12} = (C_{18}H_{11})H$. — Es ist ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel von angenehmem, dem Benzol ähnlichem, jedoch weniger starkem Geruch, unlöslich im Wasser, mit Alkohol, Aether und Holzgeist leicht mischbar; siedet constant bei 14..° Seine Dampfdichte beträgt 3,96.

Das Cumol steht zu der Cuminsäure in dem nämlichen Verhältniss wie das Benzol zur Benzoësäure, und entsteht aus jener auf ganz gleiche Weise wie das Benzol aus letzterer, nämlich durch trockene Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. krystallisirter Cuminsäure mit der vierfachen Menge Kalkhydrat oder besser Natronkalk:

$$\underbrace{HO.(C_{18}H_{11})C_2O_3}_{\text{Cuminsäure}} + 2(CaO.HO) = \underbrace{(C_{18}H_{11})H}_{\text{Cumol}} + 2(CaO.CO_2) + 2HO$$

Das farblose Destillat besitzt meist einen unangenehmen empyreumatischen Geruch, von dem man es nach Abel am besten durch Destillation mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure befreit.

Es findet sich ferner unter den flüssigen Producten der trockenen Destillation des Holzes, der Steinkohlen und verschiedener Harze. In nicht unbeträchtlicher Quantität ist es in dem leichten Steinkohlentheer enthalten, dessen man sich auch am zweckmässigsten zur Darstellung desselben in grösseren Quantitäten bedient. Man verwendet dazu die weniger flüchtigen Portionen, welche bei der fractionirten Destillation des leichten Theeröls zurückbleiben, nachdem man daraus das Benzol, Toluol und Xylol abgesondert hat. Die etwa zwischen 140° und 160° C. übergehenden Producte werden für sich aufgefangen, und diese wieder oft fractionirten Destillationen unterworfen, bis man ein constant bei 148° C. siedendes Product erhält. Wenn dieses Cumol noch einen fremdartigen Geruch besitzt, so muss es, wie zuvor angegeben, noch mit concentrirter Chromsäurelösung destillirt werden, welche die beigemengte fremdartig riechende Substanz zerstört. — Endlich haben Gerhardt und Lies-Bodart das Cumol auch aus dem Camphoron erhalten durch Entziehung der Elemente von 2 At. Wasser. Das Camphoron, ein flüchtiges, nach Pfefferminze riechendes Oel, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_2$, welches durch trockene Destillation von camphorsaurem Kalk entsteht.

die Elemente von 1 At. Cumol und 2 At. Wasser enthält, zerfällt in beiden Verbindungen, wenn es mit wasserfreier Phosphorsäure destilrird.

Mit dem Cumol gleich zusammengesetzt und vielleicht identisch ist on Pelletier und Walter mit dem Namen Retinyl belegter Kohsserstoff, der nach denselben bei 150° C. siedet, und den sie aus rohen Harzöl (Product der trockenen Destillation des Harzes) durch onirte Destillation abgeschieden haben. — Das Cumol ist ausserdem r mit dem bei 155° C. siedenden Mesitylol (vielleicht Xylyl-Methyl: $_9$. C_2H_3), sowie mit einem unter den Destillationsproducten des nsauren Baryts von Church nachgewiesenen Kohlenwasserstoff von C. Siedepunkt.

In seinem chemischen Verhalten unterscheidet sich das Cumol fast nicht von den vorhergehenden homologen Kohlenwasserstoffen. Conirte Salpetersäure lässt es in der Kälte unverändert, beim Koverwandelt sie es schnell in Nitrocumol, $(C_{18}H_{11}) . NO_4$, welches fortgesetztem Kochen wieder verschwindet und sich zum grössten l, besonders wenn man rauchende Salpetersäure nimmt, in Nitrooësäure, nebst kleinen Mengen von in Ammoniak unlöslichem Diniımol, verwandelt. Bei Anwendung von so verdünnter Salpetersäure, dieselbe während des Kochens mit Cumol keine rothe Dämpfe aust, wird letzteres zu Benzoësäure oxydirt (Abel). — Ein Gemisch Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure verwandelt es initrocumol. — Rauchende Schwefelsäure löst es auf unter Bil; von Cumyldithionsäure, $HO . (C_{18}H_{11}) S_2O_5$.

Cumylnitrür (Nitrocumol).

Zusammensetzung: $(C_{18}H_{11}) NO_4$. — Es ist ein schweres in ser untersinkendes Oel, über dessen sonstige Eigenschaften weitere aben fehlen. Man erhält es am besten durch Eintröpfeln von Cumol auchende Salpetersäure, worin es sich unter Erhitzung der Mischung ständig löst. Auf Zusatz von Wasser fällt dann das gebildete Nitrool nieder. Durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure verwan; sich dieses, wie vorhin bemerkt, je nach der Concentration der re in Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure. Verschiedene reducirende ffe, wie Schwefelammonium in alkoholischer Lösung oder auch ein nisch von Eisenfeile und Essigsäure, führen das Nitrocumol in eine basis, das Cumylamin (Cumidin) $\left.\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, über.

Nitrocumylnitrür (Dinitrocumol), $C_{18} \left\{\begin{matrix} H_{10} \\ NO_4 \end{matrix}\right\} NO_4$, ist ein ter, in Wasser unlöslicher Körper, welcher aus Alkohol in Blättchen ystallisirt. Man erhält es durch Kochen von Cumol oder Nitrocumol t einer Mischung von Schwefelsäure und starker Salpetersäure, oder

auch mit rauchender Salpetersäure allein, zugleich mit Nitrobenz...
welche letztere hernach durch wässerige Kalilauge leicht ausge...
werden kann. — Von alkoholischer Kalilauge wird es zersetzt; ...
Schwefelammonium in Nitrocumidin, $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\NO_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$, verwandelt.

Cumylcyanür (Cumonitril).

Zusammensetzung: $(C_{18}H_{11})\,C_2N$. — Es ist eine klare, ...lose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von sehr starkem, ab... genehmem Geruch und brennendem Geschmack, nur wenig lösl... Wasser, welches davon milchig wird, mit Alkohol und Aether misch... Es hat 0,765 specif. Gewicht bei 14° C., siedet bei 239° C.

Das Cumonitril entsteht nach Field, analog dem Benzonitril, ... Erhitzen von cuminsaurem Ammoniumoxyd nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{H_4NO\,.\,(C_{18}H_{11})\,C_2O_3}_{\text{Cumins. Ammoniumoxyd}} = \underbrace{(C_{18}H_{11})\,C_2N}_{\text{Cumonitril}} + 4\,HO.$$

Wird das Salz in einer Retorte, nachdem es vollkommen ges... zen ist, in starkem Sieden erhalten, so gehen nebst Wasser grosse Tr... von hellgelb gefärbtem Cumonitril in die Vorlage über. Sobald ... Oeltropfen mehr überdestilliren, nimmt man das Oel mit einer P... von dem Destillaté ab, giesst die übrige wässerige Flüssigkeit in ... torte zurück, und beginnt die Destillation von Neuem. Dies mus... mehrere Male wiederholt werden. Durch Waschen mit Ammoniak ... sich das gewonnene rohe Cumonitril von beigemengter Cuminsäure, ... in jenem Oel löslich ist, leicht entfernen. Man schüttelt es darauf ... mit verdünnter Salzsäure, dann mit reinem Wasser und trocknet es ... Chlorcalcium. Durch Rectification vollends gereinigt, besitzt es die ... Eigenschaften.

Alkoholische Kalilauge übt sogleich keine Wirkung auf das Cu... nitril aus; erst nach mehreren Tagen erstarrt die Flüssigkeit zu ... gelblichen Krystallmasse, einem Gemisch von einem gelblichen Oel und ... sen Krystallen, die das Ansehen von Cuminamid haben. Ob, was ... wahrscheinlich ist, durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge eine ... Umwandlung in Cuminsäure und Ammoniak erfolgt, ist nicht ... geben.

Beim Erwärmen mit Kalium färbt sich das Cumonitril dunkler ... Bildung von Cyankalium. — Die stärkste Salpetersäure wirkt ... gewöhnlicher Temperatur nur wenig darauf ein; aber nachdem man ... Mischung zum Sieden erhitzt hat, erfolgt Zersetzung und Umwa... des Cumonitrils in einen anderen Körper (wahrscheinlich Cumin... oder Nitrocuminsäure), der sich nach einigen Tagen in Kryst... absetzt.

C y m y l.

Von diesem Radical $C_{20}H_{13}$ ist ausser der Wasserstoff- und Cyanindung auch noch der Alkohol, das Cymyloxydhydrat bekannt, des-Bildungsweise und Eigenschaften denen des Tolyloxydhydrats ganz ich sind.

Cymyloxydhydrat.

Syn. **Cumin-Alkohol.** Im Jahre 1854 von **Kraut** entdeckt. — ammensetzung: $C_{20}H_{13}O \cdot HO$.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem, angenehm aro-schem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack, im Wasser un-:h, leichter als dieses, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse hbar. Es siedet bei 243° C. (**Kraut**). — Da sich das Cymyloxyd-at von dem Tolyloxydhydrat durch den Mehrgehalt von $3 \times C_2H_2$ rscheidet, und letzteres bei 204° C. siedet, so müsste, wenn wie ge-nlich die Siedetemperatur der homologen Verbindungen um je 19° C. ritt, das Cymyloxydhydrat bei 261° C. (204° + 3 × 19° C) sieden. Die mlene Siedetemperatur 243° C. kommt der für das noch unbekannte iyloxydhydrat berechneten nahe gleich.

Das Cymyloxydhydrat entsteht durch denselben Zersetzungsprocess dem Cymylaldehyd (Cuminol), $C_{20}H_{12}O_2$, wie das Tolyloxydhydrat aus i Bittermandelöl, nämlich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, ei das Cuminol in Cymyloxydhydrat und Cuminsäure zerfällt:

$$\underbrace{C_{20}H_{11}O_2 . H)}_{\text{Cuminol}} + KO.HO = \underbrace{C_{20}H_{13}O.HO}_{\text{Cymyloxydhydrat}} + \underbrace{KO.(C_{18}H_{11})C_2O_3}_{\text{Cuminsaures Kali}}$$

Das Cuminol gehört wie das Bittermandelöl zu der Classe der Al-iyde, und findet sich, mit Cymylwasserstoff gemengt, in dem aus dem en von *Cuminum Cyminum* gewonnenen ätherischen Oel, gewöhnlich misch-Kümmelöl genannt. Da der Cumylwasserstoff flüchtiger ist siedet bei 171° C.), so kann man durch fractionirte Destillation den isten Theil desselben abscheiden. Wenn die Siedetemperatur des misches etwa 200° C. erreicht hat, unterbricht man die Destillation, d schüttelt den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von zweifach iwefligsaurem Natron, mit welchem Salze sich das Cuminol zu einem ystallinischen festen Doppelsalze vereinigt. Letzteres, durch Auspressen n der Mutterlauge völlig befreit, liefert bei nachheriger Destillation it verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron reines Cuminol, welches it den Wasserdämpfen übergeht.

Dasselbe erwärmt sich beim Vermischen mit dem mehrfachen Vo-

lumen einer concentrirten alkoholischen Kalilauge. Erhält man die Mischung etwa eine Stunde lang im Sieden und zwar gleichmässig concentrirt, indem man das Kochgefäss so mit dem unteren Ende eines guten Kühlapparates verbindet, dass die Dämpfe condensirt wieder zurückfliessen, so ist die Umwandlung des Cuminols in Cymyloxydhydrat und Cuminsäure vollendet. Uebrigens entsteht hierbei gleichzeitig auch noch Cymylwasserstoff in nicht unbedeutender Menge, dessen Bildung, wie Kraut nachgewiesen hat, Folge einer secundären weiteren Zersetzung des Cymyloxydhydrats ist. Versetzt man daher obige Mischung nach anhaltendem Kochen mit Wasser, und destillirt, so geht Cymyloxydhydrat mit Cymylwasserstoff gemengt in die Vorlage über. Man hebt diese Ölschicht von dem mit übergegangenen Wasser ab, schüttelt zur Entfernung von noch etwa unzersetzt gebliebenem Cuminol mit mässig verdünnter Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron, dann noch mit reinem Wasser, trocknet über Chlorcalcium, und trennt das Cymyloxydhydrat von dem leichter flüchtigen Cymylwasserstoff durch fractionirte Destillation.

Das chemische Verhalten des Cymyloxydhydrats charakterisirt diesen Körper vollkommen als einen Alkohol. Es löst Kalium beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung auf, und gesteht damit nach dem Erkalten zu einer festen, körnigen Masse, wahrscheinlich Cymyloxyd-Kali, die durch Wasser in Kalihydrat und Cymyloxydhydrat zerfällt. Concentrirte alkoholische Kalilauge zerlegt dasselbe bei längerem Kochen in Cuminsäure, Cymylwasserstoff und Wasser:

$$\underbrace{3(C_{20}H_{13}O.HO)}_{\text{Cymyloxydhydrat}} + KO.HO + \underbrace{KO.C_{20}H_{11}O_3}_{\text{Cuminsaures Kali}} + \underbrace{2(C_{20}H_{13})H}_{\text{Cymylwasserstoff}} + 4\,HO$$

Man darf deshalb bei der Darstellung des Cymyloxydhydrats das Kochen des Cuminols mit alkoholischer Kalilauge nicht unnöthig lange fortsetzen. Dieselbe Zersetzung bewirkt auch schmelzendes Kalihydrat. — Aus Cymyloxydhydrat und concentrirter Schwefelsäure eine Cymyloxydschwefelsäure hervorzubringen, ist Kraut nicht gelungen; beide vereinigen sich zu einer harzartigen, in der Kälte spröden Masse. — Eben so wenig ist aus diesem Alkohol das zugehörige Aldehyd, das Cuminol, reproducirt. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird derselbe zu Cuminsäure oxydirt.

Mit dem Cymyloxydhydrat isomer, aber nicht identisch, ist der sauerstoffhaltige Bestandtheil des gemeinen Kümmelöls (*Oleum Car*...); vielmehr scheint dieser sich in Betreff seiner Eigenschaften dem Cuminol anzureihen. — Die gleiche Zusammensetzung hat ferner der von Lallemand Thymol genannte feste Körper, welcher den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Thymianöls ausmacht; siehe unter Thymol.

Cymylwasserstoff (Cymol).

Syn. Cymen, Cymin. — Zusammensetzung: $C_{20}H_{14}$ $(C_{20}H_{13})$ H.

Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, sehr angenehm onenartig riechende Flüssigkeit von 0,8678 specif. Gewicht bei 12,6° C., ht löslich in Alkohol und Aether, nicht mischbar mit Wasser. Es et bei 175,4° C. (H. Kopp). Seine Dampfdichte beträgt 4,69.

Das Cymol bildet den flüchtigeren Bestandtheil des Römischnmelöls. Die bei fractionirter Destillation desselben zuerst überenden zwei Drittheile enthalten alles Cymol, jedoch noch mit einer it unbeträchtlichen Menge Cuminol gemischt. Zur Entfernung dieser mengung rectificirt man das Destillat wiederholt und so oft aus r kupfernen Retorte über geschmolzenem Kalihydrat (welches dabei Cuminol unter Wasserstoffentwickelung in Cuminsäure verwandelt), die in einer graduirten Vorlage aufgefangene Verbindung nach zwei drei Destillationen das Volumen nicht mehr ändert. Noad erhielt diese Weise aus einem Pfunde Römisch-Kümmelöl ungefähr 7 Unzen nol. Einfacher und mit geringerem Verlust wird man aus dem durch tionirte Destillation des Römisch-Kümmelöls erhaltenen, flüchtigeren duct das beigemengte Cuminol durch Behandeln mit saurem schwefligren Natron entfernen können.

Das Cymol ist identisch mit der früher Camphogen genannten Verdung, welche Dumas durch Destillation des Camphors $(C_{20}H_{16}O_2)$; wasserfreier Phosphorsäure erhielt, die hierbei dem Camphor die mente von 2 At. Wasser entzieht. Dieselbe Zersetzung bewirkt h Gerhardt geschmolzenes Chlorzink, von dem eine verhältnissssig kleine Menge eine ziemlich grosse Quantität Camphor in Cymol wandeln soll, wenn man denselben nach und nach zu dem in einer äumigen tubulirten Retorte geschmolzenen Salz bringt, und mit dem h viel unveränderten Camphor enthaltenden flüssigen Destillat die eration wiederholt.

Das Cymol wird von Salpetersäure leicht oxydirt; selbst mit dem hsfachen Volumen Wasser verdünnte gewöhnliche Salpetersäure wirkt ch darauf ein, und verwandelt es nach anhaltendem Kochen in Toluylre $(HO . C_{16}H_7O_3)$. Stärkere Salpetersäure, besonders rauchende, zeugt damit unter lebhafter Einwirkung Nitrotoluylsäure, in der Kälte mylnitrür (s. d.). — Chromsäure, sowie eine Mischung von Braunin und Schwefelsäure wirken nicht, Uebermangansäure aber sehr hnell auf Cymol ein, unter Abscheidung von Mangansuperoxyd. Was bei aus dem Cymol wird, ist nicht ermittelt. — Gewöhnliche chwefelsäure lässt es in der Kälte unverändert; rauchende Schwelsäure löst es leicht ohne Entbindung von schwefliger Säure auf, und

verbindet sich damit zu Cymyldithionsäure, $HO.(C_{20}H_{13})S_2O_5$. — C... und Brom zersetzen das Cymol unter Bildung von Chlor- und B... wasserstoff in chlor- und bromhaltige Körper, die nicht unzersetzt destillirbar sind.

Cymylnitrür (Nitrocymol).

Zusammensetzung: $(C_{20}H_{13}NO_4)$. — Diese Verbindung bildet sich nach Barlow aus Cymol und starker (rauchender?) Salpetersäure, wenn man dieselben vor dem Mischen in einer Kältemischung aus ... und Kochsalz sorgfältig abkühlt, und dann das Cymol mittelst einer Pipette in die fortwährend kalt gehaltene Säure eintropft. Die Mischung nimmt zuerst eine braune Farbe an, die nach weiterem Zusatz von Cymol ins Grüne übergeht. Nach beendeter Reaction hat die Flüssigkeit die Consistenz von Sahne angenommen; dann in kaltes Wasser gegossen, lässt sie rothbraunes Nitrocymol als schweres, in dem Wasser untersinkendes Oel fallen. Durch Waschen mit kaltem Wasser und verdünnter Sodalösung gereinigt, behält es die röthlich braune Farbe bei; die so erhaltene Verbindung ist indess nicht rein, wie schon daraus hervorgeht, dass bei der Destillation mit Wasser ein neutrales, auf dem Wasser schwimmendes Oel übergeht (vielleicht unverändertes Cymol). Der Siedepunkt hat deshalb nicht bestimmt werden können, noch ist seine Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt. Uebrigens geht aus dem Verhalten gegen Wasserstoff im *status nascens* deutlich hervor, dass jene röthlichbraune Flüssigkeit Nitrocymol ist, oder wenigstens enthält. Mit Eisenfeile und Essigsäure digerirt, liefert sie nämlich die zugehörige Basis, das Cymylamin (Cymidin).

Thymol.

Mit diesem Namen hat Lallemand den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Thymianöls benannt, welcher, wie schon oben bemerkt, mit dem Cymyloxydhydrat gleiche Zusammensetzung hat, und zugleich auch manche Eigenschaften eines Alkohols besitzt, gleichwohl nicht mit jenem identisch ist. Man kann es als das Oxydhydrat eines mit dem Cymyl isomeren Radicals betrachten, für welches Gerhardt den Namen Thymyl vorgeschlagen hat.

Das Thymyloxydhydrat, $C_{20}H_{13}O.HO$, steht zu dem Cymyloxydhydrat in einem ähnlichen Verhältniss, wie das Kresyloxydhydrat zum isomeren Tolyloxydhydrat. — Es ist ein fester, aus Alkohol in durchsichtigen rhomboidalen Tafeln krystallisirender Körper. Die Tafeln sind parallel den Seiten gestreift, und vereinigen sich oft in der Weise unter einander, dass daraus die Form eines unregelmässigen Sechsecks entsteht. Aus dem Thymianöl selbst setzt es sich in sch...

Prismen mit rhombischer Basis ab. Es besitzt einen süsslichen Geruch, verschieden von dem des Thymianöls, und einen stechenden pfefferartigen Geschmack, ist in Wasser nur wenig, aber in reichlicher Menge in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure löslich; es wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser nicht gefällt. Die Lösungen reagiren neutral. Es schmilzt schon bei + 44° C., und bleibt dann nach dem Schmelzen noch bei gewöhnlicher Temperatur der Luft lange flüssig, wird aber meist augenblicklich wieder fest, wenn man einen scharfkantigen Körper hineinwirft. Die feste Substanz ist etwas schwerer als Wasser, geschmolzen schwimmt sie auf demselben. Es siedet bei 230° C. und destillirt unverändert über. Seine Siedetemperatur liegt also ziemlich nahe der des Cymyloxydhydrats (243° C. nach Kraut). Die Dampfdichte beträgt 5,42 (bei 275° C. bestimmt). Die berechnete Dampfdichte ist 5,18.

Mit dem Thymol identisch scheint das Stearopten des von Arppe untersuchten Monardaöls zu sein. Arppe giebt den Siedepunkt zu 220° C. an, also nur um 10° C. niedriger als der des Thymols beobachtet ist. In den meisten übrigen Eigenschaften zeigt sich völlige Uebereinstimmung.

Das Thymianöl besteht im Wesentlichen aus drei verschiedenen Oelen, einem sauerstoffhaltigen, dem Thymol, und zwei sauerstofffreien Oelen, wovon das eine, in grösserer Menge vorhandene, identisch mit Cymylwasserstoff ist, das andere aber, welches den Namen Thymen erhalten hat, die Zusammensetzung des Terpentinöls $C_{20}H_{16}$ besitzt. Dieses siedet bei 165° C. Was bei fractionirter Rectification des Thymianöls zuletzt zwischen 225° C. und 235° C. überdestillirt, wird gesondert aufgefangen, und besteht fast ganz aus Thymyloxydhydrat. Da dieses, wie das homologe Phenyloxydhydrat und Kresyloxydhydrat, die Eigenschaft hat, sich in Natronlauge aufzulösen und damit eine salzartige Verbindung einzugehen, eine Eigenschaft, welche der andere Gemengtheil des Oels nicht theilt, so kann man durch Schütteln der ersten Destillationsproducte mit einer concentrirten Natronlauge und Abgiessen des ungelöst bleibenden Oels alles darin vorhandene Thymol auch hieraus noch gewinnen. Setzt man hernach zu der mit Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeit Salzsäure, so scheidet sich das Thymol unverändert wieder ab.

Lallemand hat gefunden, dass ein Gemenge von Cymylwasserstoff und Thymen, wenn es in einem Gefässe, durch welches ein langsamer Strom von getrockneter Luft streicht, einige Monate lang dem Licht ausgesetzt bleibt, seine Leichtflüssigkeit verliert, eine dunkelrothe Farbe annimmt, und dann zum Theil in Thymol übergegangen ist.

Durch seine Löslichkeit in Natron- und Kalilauge unterscheidet sich das Thymyloxydhydrat wesentlich vom isomeren Cymyloxydhydrat. — Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen zu einer der Phenyloxyd-Schwefelsäure analogen Säure, der Thymyloxyd-Schwefel-

säure, welche beim Erkalten der Mischung zu einer, im Wasser leicht löslichen krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe giebt mit Bleioxyd und Baryt leicht lösliche Salze, welche nach der allgemeinen Formel $MO.SO_3 + C_{20}H_{13}O.SO_3$ zusammengesetzt sind. — Salpetersäure wirkt energisch auf Thymol ein und verharzt es. — Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt es in einen flüchtigen flüssigen, bei 150°C. siedenden Kohlenwasserstoff. — Chlorgas entzieht dem Thymol im zerstreuten Tageslichte 3 oder 5 At. Wasserstoff, unter Freiwerden von Salzsäure, wogegen eben so viele Chloratome eintreten. Die Producte haben grosse Aehnlichkeit mit den Chlorphenylsäuren, deren Homologe sie sind. Eine Mischung von Schwefelsäure und Braunstein oxydirt das Thymol und verwandeln es in eine sauerstoffreichere, von Lallemand Thymoil genannte Verbindung, welche mehrfache Aehnlichkeit mit dem Chinon besitzt.

Thymyloxydschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO.SO_3 + C_{20}H_{13}O.SO_3$. — Das Thymol löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen bis auf 60° C. in reichlicher Menge auf; die Mischung erstarrt beim Erkalten zu einer schwach röthlich gefärbten krystallinischen Masse, welche sich leicht in Wasser löst. Durch Neutralisiren dieser wässerigen Lösung mit kohlensaurem Baryt erhält man in Wasser löslichen, thymyloxydschwefelsauren Baryt, woraus sich durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure die Thymyloxydschwefelsäure abscheiden lässt. Dieselbe krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum in durchsichtigen, perlmutterglänzenden, rhomboidalen Tafeln, oder in voluminösen, nicht zerfliesslichen Prismen.

Alle ihre Salze sind in Wasser und absolutem Alkohol sehr leicht, in Aether etwas weniger löslich. Sie zersetzen sich beim Erhitzen auf 120° C., nehmen dabei eine violettrothe Farbe an und geben unverändertes Thymyloxydhydrat aus. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz hinterlassen dabei wasserfreies schwefelsaures Salz. Die Krystallform der thymyloxydschwefelsauren Salze gehört dem monoklinoëdrischen System an. In sehr deutlich ausgebildeten grossen und sehr harten Krystallen schiesst namentlich das Ammoniaksalz beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung an.

Eine der Thymyloxydschwefelsäure ähnliche Säure, welche durch ihre Entstehungsweise, wie namentlich auch durch ihre Zusammensetzung Interesse erregt, hat Lallemand durch Auflösen von Thymyloxydhydrat in Eisessig und durch Vermischen dieser Lösung mit sehr concentrirter etwas rauchende Säure beigemengt enthaltender Schwefelsäure dargestellt. Beim gelinden Erwärmen erfolgt eine Vereinigung der drei Substanzen, und beim Erkalten gesteht die Mischung zu einem Haufwerk schwach violett gefärbter prismatischer Krystalle. Man lässt das Fl-

sige davon abtropfen, bringt alsdann die Krystallmasse, um die freie Essigsäure zu entfernen, ins Vacuum über Kalk, löst sie hernach in Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt. Beim nachherigen Verdunsten der abfiltrirten Salzlösung erhält man wohlausgebildete Krystalle eines Barytsalzes, welches folgende merkwürdige Zusammensetzung hat: $BaO \cdot C_{24}H_{15}S_2O_9$. Die Säure dieses Salzes enthält die Elemente von 2 At. Schwefelsäurehydrat, 1 At. Essigsäurehydrat und 1 At. Thymyloxydhydrat minus 4 At. Wasser; sie lässt sich als Thymyloxydschwefelsäure betrachten, welche im Thymylradical 1 At. Wasserstoff durch 1 At. des sauerstoffhaltigen Acetylradicals $C_4H_3O_2 = (C_2H_3)C_2O_2$ substituirt enthält. Sie würde demnach

Acetothymyloxydschwefelsäure zu nennen und ihre rationelle Zusammensetzung durch die Formel $HO \cdot SO_3 + C_{20}\left\{\begin{matrix} H_{12} \\ (C_2H_3)C_2O_2 \end{matrix}\right\}O \cdot SO_3$ auszudrücken sein. Ihre Bildungsweise findet eine leichte Erklärung, wenn man annimmt, dass die Verwandtschaft der im Ueberschuss zugesetzten concentrirten Schwefelsäure zum Wasser der Essigsäure nicht bloss das Hydratwasser entzieht, sondern auch zugleich den Atomcomplex $(C_2H_3)C_2O_2, O$ disponirt, noch ein Sauerstoffatom zur Wasserbildung an ein Wasserstoffatom des Thymylradicals in der schon gebildeten Thymyloxydschwefelsäure abzugeben, in Folge dessen dann das Acetoxyl $(C_2H_3)C_2O_2$ für dies eliminirte Wasserstoffatom eintritt.

Die acetothymyloxydschwefelsauren Salze sind in Wasser und Alkohol leicht, jedoch etwas weniger löslich als die thymyloxydschwefelsauren Verbindungen. Sie lassen sich bei vorsichtigem Abdampfen ihrer Lösungen unzersetzt zur Trockne bringen und ertragen dann eine Temperatur von 110° C. Lässt man aber ihre wässerige Lösung stark kochen, so erfolgt Zersetzung unter Ausgabe von Essigsäure.

Thymyloxyd-Natron.

Zusammensetzung: $NaO \cdot C_{20}H_{13}O$. — Aehnlich dem Phenyloxyd verbindet sich auch das Thymyloxyd mit Basen zu salzartigen Verbindungen, worin das Thymyloxyd die Rolle der Säure spielt, und es ist schon oben erwähnt, dass das Thymyloxydhydrat sich in Kali- und Natronlauge leicht auflöst. Die so entstehenden Verbindungen sind wenig beständig und werden schon durch die Kohlensäure der Luft unter Freiwerden von Thymyloxydhydrat zersetzt. Lässt man den Dampf von Thymyloxydhydrat über bis zur dunklen Rothgluth erhitzten Natronkalk streichen, so erfolgt chemische Verbindung derselben ohne Entbindung irgend eines Gases. Das Product ist bei dieser Temperatur flüssig; beim Erkalten krystallisirt alsdann das gebildete Thymyloxyd-Natron in schneeartigen Efflorescenzen.

Die wässerige Lösung desselben wird von den meisten Metallsalzen gefällt. Von den so erhaltenen unlöslichen Verbindungen des Thymyl-

oxyds mit den schweren Metalloxyden zeichnen sich besonders die Silber- und Quecksilberoxydsalze aus. Die letztere Verbindung erhält man durch Fällen des Natronsalzes mit salpetersaurem Quecksilberoxyd als vi... grauen Niederschlag, welchen verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändern. Salzsäure zieht daraus noch etwas beigemengtes Thymyloxydhydrat aus. Diese Quecksilberverbindung, durch anhaltendes Auswaschen mit Essigsäure und Alkohol gereinigt, ist nach der Formel $HgO . C_{20}H_{13}O + HgO$ zusammengesetzt.

Ammoniakflüssigkeit löst das Thymyloxydhydrat ebenso wenig wie das Phenyloxydhydrat auf, aber es verschluckt eine grosse Menge Ammoniakgas, welches nachher daraus allmälig wieder verdunstet.

Trichlorthymyloxydhydrat.

Dreifach gechlortes Thymol. — Zusammensetzung: $C_{20}H_{11}Cl_3O_2 = HO . C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_3\end{matrix}\right\}O$. — Thymyloxydhydrat wird schon bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Lichte von trockenem Chlorgas lebhaft angegriffen. Dasselbe erhitzt sich beim Einleiten des Chlorgases, wird flüssig und nimmt eine weinrothe Färbung an, die allmälig wieder verschwindet. Dabei entweicht Chlorwasserstoffgas in reichlicher Menge. Wenn man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit sich nicht zu stark erwärmt, und den Chlorstrom unterbricht, sobald die Substanz um zwei Drittel ihres ursprünglichen Gewichtes zugenommen hat, so sieht man alsbald auf dem Boden des Gefässes gelbe prismatische Nadeln sich ausscheiden, deren Menge allmälig zunimmt. Die feste Substanz, durch Auspressen von dem anhängenden Oel befreit, krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Aether, worin man sie gelöst hat, in citronengelben schiefen Prismen mit rhombischer Basis; diese sind das Trichlorthymyloxydhydrat. Dasselbe besitzt einen widerlichen Geruch, ist in Wasser unlöslich und auch in Alkohol nur wenig löslich, schmilzt bei 61° C. Beim Erhitzen auf 180° C. erleidet es Zersetzung. Ob das Trichlorthymyloxydhydrat, wie die homologe Trichlorphenylsäure, sich mit Basen zu Salzen vereinigt, ist nicht angegeben, aber um so wahrscheinlicher, da schon das Thymyloxydhydrat die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt.

Bemerkenswerth ist die Veränderung, welche das Trichlorthymyloxydhydrat durch concentrirte Schwefelsäure erleidet. Wenn man die Mischung beider auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich auf der Oberfläche derselben ein farbloses Liquidum aus, welches beim nachherigen Erkalten fest wird. Man presst die feste Substanz zur Entfernung von einem beigemengten Oel aus, löst sie darauf zur weiteren Reinigung in wässeriger Kalilauge und fällt sie wieder mit verdünnter Salzsäure. Der hierdurch entstehende weisse flockige Niederschlag ist Trichlorphenylsäure. Die Schwefelsäure

hat demnach eine Spaltung des Trichlorthymyloxydhydrats in Trichlorphenylsäure und den Kohlenwasserstoff C_8H_8 bewirkt, von welchem letzteren nicht angegeben ist, ob er hierbei mit der Schwefelsäure eine Verbindung eingeht.

Pentachlorthymyloxydhydrat.

Fünffach gechlortes Thymol. — Zusammensetzung: $C_{20}H_9Cl_5O_2 = HO\ .\ C_{20}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_5\end{matrix}\right\}O$. — Wenn man das Chlor auf Thymyloxydhydrat länger, als beim Trichlorthymyloxydhydrat angegeben ist, und zwar bei hellem Tageslichte einwirken lässt, so erhält man ein röthlichgelbes, zähes Oel, woraus sich mit der Zeit sehr harte, farblose Krystalle absetzen, welche, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, die obige Zusammensetzung haben. Dieses fünffach gechlorte Thymol hat die nämliche Krystallform wie die dreifach gechlorte Verbindung, schmilzt bei 98° C. Bei circa 200° C. erleidet es eine bemerkenswerthe Zersetzung in Allylwasserstoff und Chlorwasserstoff, welche gasförmig und zwar in dem Verhältniss von 1 Volum zu 7 Volum entweichen, und woraus ersteres nach Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser rein zu erhalten ist, ferner in Trichlorkresyloxydhydrat, welches im Hals der Retorte sich als feste krystallinische Masse absetzt und in zurückbleibende voluminöse Kohle. Nach Lallemand lässt sich diese Zersetzung durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2\underbrace{\left(HO\ .\ C_{20}\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl_5\end{matrix}\right\}O\right)}_{\text{Pentachlorthymyl-oxydhydrat}} = \underbrace{HO\ .\ C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}O}_{\text{Trichlorkresyl-oxydhydrat}} + \underbrace{(C_6H_5)H}_{\text{Allylwasser-stoff}} + 7HCl + 2CO + 18C$$

Demnach würde auch Kohlenoxyd unter den gasförmigen Zersetzungsproducten zu suchen sein. — Bei einer anderen Operation hat Lallemand statt des Trichlorkresyloxydhydrats die vierfach gechlorte Verbindung erhalten.

Das so gewonnene Trichlorkresyloxydhydrat ist eine feste, bei 96° C. schmelzende Substanz, welche bei 270° C. siedet und unverändert überdestillirt. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, woraus es bei langsamem Verdunsten in schönen, durchsichtigen Krystallen anschiesst. Es ist eine schwache Säure, und wird deshalb von wässeriger Kalilauge leicht aufgenommen, durch Säuren daraus aber wieder in voluminösen, seideglänzenden Flocken gefällt. Das Ammoniaksalz ist in siedendem Wasser ziemlich löslich, und krystallisirt beim Erkalten in zarten, warzenförmig gruppirten Nadeln. Die meisten neutralen Metallsalze werden dadurch gefällt. Das Trichlorkresyloxydhydrat (Trichlorkresylsäure) zeigt demnach die grösste Aehnlichkeit mit der homologen Trichlorphenylsäure (s. S. 409)

Dinitrothymyloxydhydrat (Dinitrothymylsäure).

Dinitrothymol. — Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}N_2O_{10}$ $= HO \cdot C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O$. — Wie schon oben bemerkt, wirkt Salpetersäure, selbst verdünnte, sehr energisch auf Thymyloxydhydrat ein, und erzeugt damit harzartige Producte, ausserdem Oxalsäure in reichlicher Menge. Es gelingt nicht, auf diese Weise ein einfaches Nitrosubstitutionsproduct zu erhalten. Dies lässt sich jedoch erreichen, wenn man statt des freien Thymyloxydhydrats die wässerige Lösung der Thymyloxydschwefelsäure oder eines thymyloxydschwefelsauren Salzes benutzt, und in diese tropfenweise die Salpetersäure einträgt.

Die Mischung erhitzt sich dabei ein wenig, und scheidet ein röthliches Oel aus, welches alsbald erstarrt. Dasselbe ist die Dinitrothymylsäure. Sie schmilzt bei 55° C., ist in Wasser sehr wenig löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Auch concentrirte Schwefelsäure löst sie auf. Sie giebt in Wasser wenig lösliche, meist in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Salze, welche sich durch ihre schönen Farben auszeichnen. Dieselben zersetzen sich bei ungefähr 150° C. mit schwacher Explosion. Das Kalisalz besitzt eine schön orangegelbe oder rubinrothe Farbe, je nachdem es Wasser enthält oder wasserfrei ist.

Trinitrothymyloxydhydrat (Trinitrothymylsäure).

Trinitrothymol. — Zusammensetzung: $C_{20}H_{11}N_3O_{14}$ $= HO \cdot C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}O$. — Diese der Trinitrophenylsäure (Pikrinsalpetersäure) homologe und sehr ähnliche Säure entsteht, wenn man die vorige Verbindung in concentrirter Schwefelsäure löst, und dieser Lösung nach und nach Salpetersäure in kleinen Portionen zufügt, wobei eine zu starke Erhitzung der Flüssigkeit zu vermeiden ist. Beim nachherigen Verdünnen der Mischung mit Wasser fällt dann die gebildete Trinitrothymylsäure in gelblichen Flocken nieder. Man erhält sie aus kochendem Wasser in schönen citrongelben Nadeln krystallisirt. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schmilzt bei 111° C.; stärker erhitzt, erfolgt Verpuffung und totale Zersetzung. Ihre Salze sind im Allgemeinen löslicher als die der Dinitrosäure und haben eine hellere gelbe oder orangegelbe Farbe. Die wässerige Lösung des Kalisalzes bewirkt in den Lösungen der Blei-, Silber- und Quecksilberoxyd-Salze Fällungen.

Die Trinitrothymylsäure wie auch die Dinitrosäure lassen sich durch Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure leicht

ätherificiren. Die resultirenden Aethyloxydverbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Thymoil.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{16}O_4$ (Lallemand). — Zur Darstellung dieses schon S. 498 erwähnten Körpers löst man Thymyloxydhydrat in überschüssiger Schwefelsäure, verdünnt darauf die Mischung mit dem sechsfachen Volumen Wasser, und bringt die Flüssigkeit in eine Retorte zu überschüssigem Mangansuperoxyd. Es tritt sogleich starke Wärmeentwickelung ein, und beim weiteren Erhitzen gehen mit Wasser und etwas Ameisensäure orangegelbe Oeltropfen in die Vorlage über, welche später erstarren. Diese Substanz, das Thymoil, wird durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt.

Es krystallisirt in orangegelben, stark glänzenden vierseitigen Tafeln, besitzt einen starken aromatischen, an Jod erinnernden Geruch, ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, mehr in kochendem Alkohol, oder einer Mischung desselben mit Aether. Die ätherische Lösung erleidet mit der Zeit eine Veränderung. Die Krystalle schmelzen bei 48° C. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die, auf 100° C. erhitzt, stark riechende Dämpfe verbreitet; rasch auf 235° C. erhitzt, sublimiren sie unter partieller Zersetzung. — Von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird das Thymoil in reichlicher Menge gelöst, durch Wasser aber unverändert wieder gefällt. Auch Chlorgas wirkt wenig, und nur in der Wärme darauf ein.

Unter dem Einflusse des Lichtes nimmt das Thymoil allmälig eine rothe Farbe an. Setzt man es in einer hermetisch verschlossenen Röhre einige Tage den directen Sonnenstrahlen aus, so wird es vollkommen schwarz und erfährt dabei eine sehr complicirte chemische Zersetzung. Aus dieser schwarzen Substanz zieht Alkohol Thymoilol und Thymeid (s. unten) aus, und hinterlässt ein schön citrongelbes krystallinisches Pulver, welches jedoch von der angewandten Menge nur einen kleinen Theil ausmacht. Nach Lallemand hat dieser gelbe Körper die Zusammensetzung $C_{24}H_{16}O_6$. Er enthält 2 At. Sauerstoff mehr als das Thymoil und ist deshalb Oxythymoil genannt. Er ist in Wasser und Alkohol und den Alkalien unlöslich, und auch in Aether nur sehr wenig löslich, schmilzt bei 190° C.

Thymoil bis zum Schmelzen erhitzt, absorbirt Ammoniakgas langsam, und verwandelt sich in eine dunkelrothe Substanz von der Zusammensetzung $C_{24}H_{17}NO_2$, das Thymoilamid. Dieselbe ist unkrystallisirbar, hart und spröde wie Glas, in Alkohol löslich, erweicht bei 100° C. und lässt sich dann in Fäden ziehen.

Wie das Chinon nimmt auch das Thymoil bei Gegenwart starker Basen Sauerstoff mit grosser Begierde auf. Schüttelt man wässerige Kalilauge, welche Thymoilkrystalle suspendirt enthält, hinreichend lange

mit atmosphärischer Luft, so sieht man das Thymoil allmälig sich darin auflösen und die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe annehmen. Hierbei bildet sich das Kalisalz einer neuen Säure, der **Thymoilsäure** $3HO . C_{48}H_{28}O_{16}$. Um dieselbe rein abzuscheiden, sättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure, verdampft zur Trockne und zieht mit absolutem Alkohol aus, welcher das thymoilsaure Kali auflöst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung die Thymoilsäure in schmutzig gelben Flocken. Sie ist auch in Wasser sehr wenig löslich, nicht krystallisirbar. Dagegen sind alle ihre Salze mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes in Wasser löslich. Die Thymoilsäure ist, wie wenigstens die Analyse des Bleisalzes, $3PbO . C_{48}H_{28}O_{16}$, ergiebt, eine dreibasische Säure.

Gegen schweflige Säure verhält sich das Thymoil ganz ähnlich wie das Chinon. Eine wässerige Lösung derselben färbt es zuerst dunkelviolett, und verwandelt es nach einigen Tagen in eine weisse krystallinische Masse, welche in Alkohol und Aether löslich ist, und aus einer verdünnten heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt; sie schmilzt bei 145° C. und destillirt bei 290° C. unverändert über. Diese Verbindung, von **Lallemand** **Thymoilol** genannt, enthält nach ihm 2 At. Wasserstoff mehr als das Thymoil, und steht zu letzterem in der nämlichen Beziehung wie das farblose Hydrochinon (s. S. 466) zu dem Chinon. — Werden die heissen alkoholischen Lösungen gleicher Gewichte Thymoil und Thymoilol vermischt, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine dunkelrothe Färbung an, und beim Erkalten scheiden sich prismatische Krystalle aus, welche im durchfallenden Lichte violett erscheinen, im reflectirten Lichte metallglänzend broncefarben sind. Dieselbe Substanz, **Thymeid** genannt, bildet sich auch zugleich mit Thymoil durch Einwirkung oxydirender Substanzen (Eisenchlorid, Chlorwasser u. a.) auf das farblose Thymoilol. Das Thymeid entspricht dem grünen Hydrochinon und enthält nur 1 Atom Wasserstoff mehr als das Thymoil.

Nach **Lallemand** haben die drei letztgenannten Verbindungen folgende Zusammensetzung:

Thymoil	$C_{24}H_{16}O_4$.
Thymeid	$C_{24}H_{17}O_4$.
Thymoilol . . .	$C_{24}H_{18}O_4$.

Sie sind demnach Homologe vom Chinon und von den beiden Hydrochinonen. Immerhin bleibt die Ableitung des 24 Kohlenstoffatome enthaltenden Thymoils aus dem Thymol schwierig zu erklären. Nach Analogie der Beziehungen, welche zwischen dem Phenyloxydhydrat, $C_{12}H_6O_2$, und dem Chinon, $C_{12}H_4O_4$, in Betreff ihrer Zusammensetzung leicht erkennbar sind, liesse sich erwarten, dass das Thymyloxydhydrat unter dem Einfluss der oxydirenden Mischung von Braunstein und Schwefelsäure in eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_4$ über-

gehen würde. Der Umstand, dass das Product dieses Oxydationsprocesses, das Thymoil, 4 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff mehr enthält, als die supponirte Verbindung und als das Thymyloxydhydrat selbst, weist ziemlich unzweideutig darauf hin, dass das Thymyloxydhydrat bei jener Oxydation eine complicirte und tiefer eingreifende Zersetzung erleidet, in deren Verlauf der hypothetische Körper $C_{20}H_{12}O_4$ Gelegenheit findet, noch die Atomgruppe C_4H_4 in sich aufzunehmen. Für diese Annahme einer complicirteren Zersetzung dürfte auch eine weitere Bestätigung in der Angabe von Lallemand zu finden sein, dass nämlich bei der Behandlung des Thymyloxydhydrats mit Braunstein und Schwefelsäure mit dem Thymoil noch Ameisensäure überdestillirt, und dass im Rückstande eine braune, bei gewöhnlicher Temperatur feste und brüchige organische Säure bleibt, welche sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe löst.

Es verdient Beachtung, dass in der mit dem Phenyloxydhydrat beginnenden Reihe von Alkoholen je zwei isomere Alkohole vorkommen, die bei gleicher Zusammensetzung und nahezu gleichem Siedepunkt in ihren chemischen Eigenschaften sehr von einander abweichen. Der Unterschied zwischen dem Tolyloxydhydrat und dem isomeren Kresyloxydhydrat, sowie zwischen dem Cymyloxydhydrat und dem Thymyloxydhydrat ist, was ihr chemisches Verhalten betrifft, so auffallend, dass man sie gewiss nicht neben einander stellen würde, wenn sie nicht gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht besässen. Dabei ist gleich auf dem ersten Blick leicht zu erkennen, dass das Tolyloxydhydrat und Cymyloxydhydrat nicht nur unter einander sehr ähnlich, sondern auch die eigentlichen Alkohole sind, wenigstens alle die Eigenschaften besitzen, welche die Classe der Alkohole charakterisiren. Es ist namentlich die Eigenschaft, durch Behandlung mit oxydirenden Körpern sowie mit schmelzendem Kalihydrat in die zugehörenden Säuren verwandelt zu werden, wodurch sie sich von den beiden anderen Verbindungen, dem Kresyloxydhydrat und Thymyloxydhydrat, wesentlich unterscheiden, aus denen analoge Säuren überhaupt noch nicht haben dargestellt werden können. Vielmehr verhalten sich die beiden letztgenannten alkoholartigen Verbindungen selbst wie Säuren, da sie sich in Kali- und Natronlauge leicht lösen, und aus diesen Verbindungen durch stärkere Säuren wieder abgeschieden werden. Durch Oxydationsmittel aber sehen wir dieselben, ganz abweichend von dem Verhalten der Alkohole, in Verbindungen übergehen, welche der Chinonreihe angehören. Sowohl in dieser letzten Beziehung, wie in ihrem Verhalten gegen starke Basen, und auch noch in manchen anderen Punkten erweisen sie sich so unzweideutig als Analoga des Phenyloxydhydrats, dass auch dieses offenbar nicht als der eigentliche dem Tolyloxydhydrat und Cymyloxydhydrat zugehörige Alkohol betrachtet werden kann. Die Entdeckung des letzteren, mit dem Phenyloxydhydrat isomeren Alkohols steht noch zu erwarten;

derselbe dürfte vielleicht aus einem der Abkömmlinge des Benzols in gleicher Weise zu erhalten sein, wie das Tolyloxydhydrat aus dem Tolylchlorür (s. S. 482).

Storyl.

Mit diesem Namen bezeichne ich den noch nicht isolirten Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H_7$, welcher das Radical des Storylwasserstoffs (Styrols) und dessen Abkömmlinge ausmacht. Dasselbe unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome enthaltenden Xylyl durch den Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff.

Storylwasserstoff (Styrol).

Zusammensetzung: $C_{16}H_8 = (C_{16}H_7)H$. — Diese Substanz ist in dem unter dem Namen „flüssiger Storax" in dem Handel vorkommenden Balsam zuerst von E. Simon beobachtet, später gemeinschaftlich von Blyth und Hofmann genauer untersucht.

Es ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit von stark haftendem, eigenthümlich aromatischem Geruch, der zugleich an Benzol und Naphtalin erinnert, und brennendem Geschmack, in Wasser unlöslich, mit Aether und absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar. Alkohol löst desto weniger davon, je wasserhaltiger er ist. Auch Holzgeist, Aceton und Schwefelkohlenstoff, sowie feste und ätherische Oele lösen es auf. Es ist leichter als Wasser und hat bei mittlerer Temperatur 0,924 specif. Gewicht; siedet zwar erst bei 145,7° C., verdunstet jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Selbst bei — 20° C. bleibt es dünnflüssig.

Der flüssige Storax enthält ausser anderen Substanzen neben dem Styrol noch Zimmtsäure und eine Verbindung der letzteren mit Styryloxyd, Styracin genannt. Wenn man, um die flüchtige Zimmtsäure zu binden, den Storax mit Sodalösung vermischt (auf 3 Thle. Storax etwa 1 Thl. krystallisirte Soda), und dann aus einer kupfernen, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Retorte (Glasgefässe springen meist wegen des schweren Bodensatzes) bei mässigem Feuer destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen das Styrol über und bildet in der Vorlage mit dem Wasser zuerst eine milchige Flüssigkeit, auf deren Oberfläche es sich nach und nach als schwach gelblich gefärbte Oelschicht abscheidet. Dieselbe wird abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Frischer Storax giebt etwa 2 Proc. Styrol.

Destillirt man das so entwässerte Styrol, so entwickeln sich schon zwischen 100° und 120° C. eine Menge Dämpfe, es fängt aber erst bei 145,7° C. an zu sieden, und behält nun lange Zeit einen constanten Siedepunkt, wobei es als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit übergeht.

Plötzlich fängt das eingesetzte Thermometer an zu steigen, und zwar so rasch, dass man sich beeilen muss, dasselbe aus der Retorte zu entfernen. Dabei wird das rückständige Liquidum ganz dickflüssig, und von diesem Zeitpunkte an destillirt fast nichts mehr über. Beim Erkalten erstarrt diese dickflüssige Masse zu einem festen durchsichtigen Glase. Die Menge desselben variirt, sie beträgt oft ein Drittheil des angewandten Styrols. Dieses Product hat dieselbe Zusammensetzung wie das Styrol, aber wahrscheinlich ein anderes Atomgewicht; es hat den Namen Metastyrol erhalten.

Gewöhnliche Salpetersäure, selbst heisse, wirkt nur wenig zersetzend auf das Styrol ein. Erst nach langem Kochen bildet sich etwas Nitrostyrol. In rauchender Salpetersäure löst es sich, wenn man es tropfenweise in dieselbe eingiesst, zu einer tiefrothen Flüssigkeit, woraus nachher Wasser eine gelbe harzige Materie niederschlägt, welche Nitrostyrol enthält. — Beim Erhitzen mit einer Mischung von saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure erfolgt erst zu Ende, wenn der Rückstand anfängt consistent zu werden, eine Reaction, wobei Benzoësäure überdestillirt. — Beim Vermischen des Styrols mit rauchender Schwefelsäure findet lebhafte Wärmeentbindung Statt, es wird zähe und dunkel; auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann ein bräunlicher harzartiger Körper ab. Die davon getrennte saure Flüssigkeit enthält neben Schwefelsäure noch eine andere Säure, welche mit Baryt ein lösliches, aber nicht krystallisirendes Salz giebt. — Brom im Ueberschuss mit Styrol gemischt, bewirkt eine Erhitzung der Flüssigkeit bis zum Sieden, wobei Bromwasserstoff entweicht und das Styrol in Bromstyrol übergeht. Chlor bildet damit Chlorstyrol.

Mit dem Storylwasserstoff wahrscheinlich identisch ist der Cinnamol (auch Cinnamen) genannte Körper von gleicher Zusammensetzung, welcher aus dem Zimmtsäurehydrat durch den Austritt der Elemente von 2 At. Kohlensäure entsteht, wenn man dasselbe mit dem vierfachen Gewicht Baryt innig mengt und der trockenen Destillation unterwirft. Bei sonst ganz gleichem Verhalten weicht jedoch das so erhaltene Cinnamol von dem Styrol dadurch ab, dass es sich bis auf den letzten Tropfen überdestilliren lässt, ohne dabei die geringste Menge Metastyrol zu liefern, so dass sogar seine Dampfdichte hat bestimmt werden können. Von Blyth und Hofmann angestellte vergleichende Versuche haben ergeben, dass auf obige Weise bereitetes und bei 140°C. überdestillirtes Cinnamol, in einer Glasröhre hermetisch eingeschlossen, flüssig blieb, nachdem die Röhre eine halbe Stunde lang in einem Oelbade der Temperatur von 200°C. ausgesetzt gewesen war, wogegen Styrol sich unter gleichen Bedingungen vollständig in festes Metastyrol verwandelt. Es verdient jedoch berücksichtigt zu werden, dass, wenn man Zimmtsäure, statt mit Baryt, mit Kalk destillirt, man ein Product gewinnt, welches, wie Mitscherlich zuerst bemerkte, neben Cinnamol auch Benzol und, wie es scheint, noch andere Kohlenwasserstoffe enthält.

Man darf deshalb wohl annehmen, dass auch das mit Baryt dargestellte Cinnamol nicht ganz rein erhalten wird. Es ist aber sehr denkbar, dass eben geringe Beimengungen solcher fremder Verbindungen hinreichen, um die Umwandlung auch des reinen Styrol in Metastyrol durch Erhitzen zu verhindern, was durch einen einfachen Versuch leicht zu ermitteln sein würde.

Für die Annahme, dass das Styrol des flüssigen Storax und das aus der Zimmtsäure abgeleitete gleich zusammengesetzte Verbindung identisch sind, spricht ausserdem die noch von Hempel gemachte Beobachtung, dass bei der trockenen Destillation von zimmtsaurem Kupferoxyd wirkliches Styrol übergeht, und dass sich dasselbe auch aus der Zimmtsäure direct bildet, wenn man ihre Dämpfe durch eine mit Glasstückchen gefüllte, schwach rothglühende Röhre leitet.

Storylchlorür-Chlorwasserstoff (Chlorstyrol).

Zusammensetzung: $C_{16}H_8Cl_2 = (C_{16}H_7)Cl . HCl$. — Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether mischbares dickflüssiges Liquidum von eigenthümlichem penetranten Geruch und Geschmack.

Dasselbe bildet sich durch directe Vereinigung des Chlors mit dem Styrol, ist jedoch sehr schwierig rein zu erhalten, da durch einen Ueberschuss von Chlor leicht weitere Substitutionsproducte erzeugt werden. Das Chlor wird vom Styrol auch im zerstreuten Lichte mit Begierde absorbirt, und es entwickelt sich, wenn der Gasstrom nicht zu rasch geht, die Temperatur des Styrol niedrig gehalten und der Zutritt der directen Sonnenstrahlen vermieden wird, keine Chlorwasserstoffsäure. Bei Berücksichtigung dieser Bedingungen erhält man das Styrol zuletzt in ein dickflüssiges Liquidum umgewandelt, welches Storylchlorür-Chlorwasserstoff ist.

Es ist schwer, hierbei den Punkt zu treffen, wo man den Chlorstrom unterbrechen muss, damit nicht weitere Substitutionsproducte entstehen. Am besten erkennt man dies an dem Freiwerden von Chlorwasserstoff. Man muss aufhören, weiter Chlor einzuleiten, sobald Dämpfe von Chlorwasserstoff zum Vorschein kommen; man ist dann zwar sicher, dass kein freies Styrol mehr vorhanden ist, aber meistens sind schon kleine Mengen eines chlorreichen Productes beigemengt. Es kann von diesem nicht durch fractionirte Destillation getrennt werden, da es sich beim Erhitzen unter Ausgabe von Chlorwasserstoff zerlegt. Das ölartige Product, welches hierbei überdestillirt, ist wahrscheinlich

Storylchlorür: $(C_{16}H_7)Cl$. Man erhält es in grösserer Menge durch wiederholte Destillation von Storylchlorür-Chlorwasserstoff über Aetzkalk, und vielleicht noch besser durch Behandeln desselben mit alkoholischer Kalilauge.

Lässt man Chlor fortdauernd und im directen Sonnenlichte auf

Styrol oder Storylchlorür-Chlorwasserstoff einwirken, so verwandelt es sich unter Entbindung einer sehr grossen Menge Salzsäuregas in eine zähe Flüssigkeit, die jedoch noch nicht das Endproduct ist. Aehnlich verhält sich das Styrol gegen eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Storylbromür-Bromwasserstoff (Bromstyrol).

Zusammensetzung: $C_{16}H_8Br_2 = (C_{16}H_7)Br \cdot HBr$. — Dieses durch directe Vereinigung von Styrol mit Brom entstehende Product ist eine feste krystallinische Substanz von penetrantem, dem Chlorstyrol ähnlichen Geruch und Geschmack, die gleichzeitig an Citronöl und Wachholderbeeröl erinnern. Es ist unlöslich in Wasser, schwerer als dieses, in Alkohol und Aether, besonders in letzterem, ungemein löslich. Die siedend gesättigte alkoholische Lösung lässt die Verbindung beim Erkalten als ein Oel fallen, welches nicht selten noch weit unter der Erstarrungstemperatur flüssig bleibt, durch Schütteln dann aber plötzlich wieder fest wird. Es schmilzt bei 62° C., siedet bei 230° C. und lässt sich unverändert destilliren. Hierdurch unterscheidet es sich wesentlich von der entsprechenden Chlorverbindung.

Die Darstellung des Storylbromür-Bromwasserstoffs gelingt am besten, wenn man in Styrol, welches von aussen durch kaltes Wasser abgekühlt wird, Brom tropfenweise einträgt, und dabei abwartet, bis die eintretende Erhitzung wieder abgenommen hat. Man fährt mit dem Zusatz von Brom fort, so lange dasselbe ohne Ausgabe von Salzsäuregas aufgenommen wird. Die gebildete krystallinische Masse lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen.

Mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, zersetzt sich die Verbindung unter Ausscheidung von Bromkalium, während wahrscheinlich gleichzeitig Storylbromür, $C_{16}H_7Br$, entsteht.

Storylnitrür (Nitrostyrol).

Zusammensetzung: $(C_{18}H_7)NO_4$. — Diese feste krystallinische Verbindung schiesst aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten in prachtvollen rhombischen Prismen an; sie ist flüchtig und lässt sich mit Wasser, worin sie unlöslich ist, überdestilliren, hat einen starken, zu Thränen reizenden Zimmtgeruch, und bewirkt auf der Haut ein äusserst schmerzhaftes Brennen, worauf sich Blasen bilden.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, das Styrol vollständig in Nitrostyrol umzuwandeln; man erhält selbst bei der Destillation mit starker Salpetersäure immer nur sehr kleine Mengen davon. Wenn man das Destillat, welches im Anfange grösstentheils aus Styrol besteht, 5- bis 6mal wieder in die Retorte zurückgiesst, so verwandelt sich das Styrol mehr und mehr in ein schweres zähes Liquidum, welches beim Erkalten zu einer braunen

harzartigen Masse wird, und die mit den Wasserdämpfen übergehenden Oeltropfen riechen zuletzt nicht mehr nach Styrol, sondern besitzen jenen, dem Nitrostyrol eigenthümlichen scharfen Zimmtgeruch. Die darüber stehende saure wässerige Flüssigkeit, welche Benzoësäure und Nitrobenzoësäure aufgelöst enthält, wird abgegossen, der harzige Rückstand zur Entfernung der Salpetersäure wiederholt mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Wasser destillirt. Der grösste Theil des Harzes löst sich in dem heissen Wasser auf, und mit den Wasserdämpfen gehen Oeltropfen von Nitrostyrol über, die nach einiger Zeit in der Vorlage erstarren. Man muss die Destillation unterbrechen, sobald von dieser riechenden Substanz nichts mehr übergeht. Denn bei noch länger fortgesetztem Sieden destillirt eine andere weniger flüchtige Verbindung über, welche den Retorteninhalt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse ganz gestehen macht. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird das Nitrostyrol weiter gereinigt. Aus mehreren Unzen Storax erhält man auf obige Weise nur wenige Gramme Nitrostyrol.

Durch kochende alkoholische Kalilauge wird das Nitrostyrol zersetzt; nachdem der Alkohol abdestillirt ist, gehen rothgelbe Oeltropfen über, welche kein Nitrostyrol mehr sind, deren Natur aber noch unbekannt ist.

Metastyrol ist die glasartige feste Substanz genannt, in welche das Styrol durch Erhitzen sich allmälig verwandelt, ohne dabei sein Gewicht zu ändern. Es ist schon oben erwähnt, dass das Styrol bei der Destillation zum Theil in diese metamere Verbindung übergeht. Diese Umwandlung erfolgt vollständig, wenn man in einer Glasröhre hermetisch eingeschlossenes Styrol etwa eine halbe Stunde lang einer Temperatur von 200° C. aussetzt, oder mehrere Tage lang im siedendem Wasser verweilen lässt, ja sogar schon durch die Wärme der Sonnenstrahlen, wozu jedoch mehrere Wochen Zeit erforderlich sind. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft das Styrol allmälig in Metastyrol übergeht, und dadurch würde zu erklären sein, dass alter Storax bei der Destillation mit Wasser viel weniger Styrol liefert, als im frischen Zustande.

Das Metastyrol besitzt folgende Eigenschaften: es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein harter Körper, der sich mit dem Messer schneiden lässt, geruch- und geschmacklos, dabei farblos, durchsichtig, und bricht das Licht wie das flüssige Styrol. Beim Erwärmen erweicht es und lässt sich in lange feine Fäden ausziehen, die grosse Aehnlichkeit mit gesponnenem Glas haben. In Wasser und Alkohol ist es selbst in der Wärme unlöslich. Siedender Aether löst eine kleine Menge davon, die sich beim freiwilligen Verdunsten als dünne, zusammenhängende, fast durchsichtige Schicht an die Glaswände anlegt. Die übrige Menge quillt in dem heissen Aether zu dem 6- bis 8fachen Volumen auf. Diese aufgequollene Masse hält bei gewöhnlicher Temperatur noch eine

se Menge Aether zurück, der aber beim Erwärmen entweicht, wobei Metastyrol als ein weisser poröser, leicht zu pulvernder Schwamm ickbleibt.

Das Metastyrol ist identisch mit der von Glénard und Boudault iconyl genannten Substanz, welche sie aus dem Styrol enthaltenden tigen Product der trockenen Destillation des Drachenblutes (eines vebilischen Harzes) durch wiederholte Destillation erhielten.

Beachtenswerth ist das Verhalten des Metastyrols beim Erhitzen. d nämlich diese durch Erwärmen des Styrols auf 200° C. gebildete stanz in einer kleinen Retorte über jene Temperatur hinaus noch stärerhitzt, so wird sie wieder flüssig und es destillirt dann Styrol mit i seinen Eigenschaften über. Ganz ähnlich verhalten sich bekanntlich gewöhnliche Phosphor und die rothe amorphe Modification desselben. Gewöhnliche Salpetersäure, selbst kochende, sowie auch Chlor und m, wirken nur unbedeutend auf Metastyrol ein, rauchende Salpetere löst es in der Siedhitze unter Entbindung von rothen Dämpfen leicht und verwandelt es in Nitrometastyrol, $C_{14}H_6NO_4$. — Von Schwefele wird es verkohlt und beim Schmelzen mit Kalihydrat in Styrol umandelt.

Das Metastyrol hat, wie schon wiederholt bemerkt, dieselbe procenhe Zusammensetzung wie das Styrol, wahrscheinlich aber nicht ein ches Atomgewicht, muthmaasslich ein höheres. Blyth und Hofmann, che fanden, dass das durch Kochen des Metastyrols mit rauchender eteräure gebildete Nitrometastyrol nach der Formel $C_{14}H_6NO_4$ zumengesetzt ist, haben hieraus gefolgert, dass das Metastyrol $C_{14}H_7$ sei, dass also das Styrol $C_{16}H_8$ beim Erhitzen in die metamere Verbing $C_{14}H_7$ übergehe.

Es ist übrigens noch unentschieden, ob bei der Auflösung des Metaols in heisser rauchender Salpetersäure mit den salpetrigsauren Däm- nicht zugleich auch Kohlensäure entwickelt wird, ob also das Nitroastyrol wirklich ein so einfaches Substitutionsproduct des Metastyrols wie bislang angenommen ist. Im anderen Falle möchte vielleicht die mel $C_{32}H_{16}$ das Atomgewicht des Metastyrols ausdrücken, und die ammensetzung des Nitrometastyrols $C_{28}H_{12}(NO_4)_2$ sein, welche letztere mel grössere Wahrscheinlichkeit hat als die obige $C_{14}H_6NO_4$.

Nitrometastyrol, $C_{14}H_6NO_4$ oder $C_{28}H_{12}(NO_4)_2$, gewinnt man ch Auflösen von Metastyrol in heisser rauchender Salpetersäure nur n rein, wenn man zur Auflösung eben nur die Quantität siedender re nimmt, welche gerade hinreicht, um es auch beim Erkalten gelöst erhalten. So lange die heisse Lösung, wenn man ein paar Tropfen on auf ein Uhrglas bringt, sich trübt, muss man noch Salpetersäure zusetzen. Man darf diese Lösung auch nicht zu lange im Sieden erlten, weil dann dem Producte leicht eine andere kohlenstoffärmere und ckstoffreichere Verbindung sich beimengt. Auf Zusatz von Wasser der sauren Lösung des Nitrometastyrols fällt letzteres als eine weisse

käsige Masse nieder, welche bisweilen einen Stich ins Gelbliche hat. Ma[illegible] wäscht sie mit Wasser, dann mit Alkohol, um Spuren von [illegible] zu entfernen, die sich aus anhängendem Styrol gebildet haben könnte[illegible] trocknet.

Das so gewonnene Nitrometastyrol ist ein weisses oder gelb[illegible] vollkommen amorphes Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether vollk[illegible] unlöslich, löst sich aber wieder in rauchender Salpetersäure u[illegible] Schwefelsäure. Beim gelinden Erwärmen verbrennt es mit sch[illegible] Verpuffung und Verbreitung eines auffallenden Geruchs nach Bitt[illegible] delöl. — Mit Kalk innig gemengt, der trockenen Destillation unterw[illegible] entwickelt es unter reichlicher Ausscheidung von Kohle Ammoniak, [illegible] im flüssigen Destillat findet sich etwas Anilin.

Styryl.

Ich wähle diesen Namen in Ermangelung eines besseren zur [illegible] zeichnung des in dem Zimmtalkohol (Styron) existirenden, aber [illegible] nicht isolirten Radicals von der Zusammensetzung $C_{18}H_9$, welches [illegible] dem Storyl homolog ist. Von diesem Radical sind bis jetzt erst w[illegible] Verbindungen bekannt, nämlich das Styryloxydhydrat, das Styr[illegible] sowohl für sich, wie die Verbindungen desselben mit Zimmtsäure (S[illegible] cin genannt), das Styrylchlorür und Styrylamin.

Styryloxydhydrat.

Syn. Zimmtalkohol, Styron. — Zusammensetzung: C_{1}[illegible] $= C_{18}H_9O \, . \, HO$. — Dieser zuerst von Toel dargestellte Alkohol, de[illegible] wahre Zusammensetzung hernach von Strecker festgestellt wurde, [illegible] sich, an Zimmtsäure gebunden, in dem flüssigen Storax neben [illegible] Zimmtsäure und Storylwasserstoff. Er wird daraus am besten au[illegible] gende Weise gewonnen.

Der Storax wird mit dem 5- bis 6fachen Gewicht verdü[illegible] Aetznatronlauge macerirt oder höchstens bei 30° C. digerirt, so [illegible] bis der darin unlösliche Theil, das zimmtsaure Styryloxyd, farbl[illegible] worden ist. Man filtrirt den Rückstand ab, wäscht ihn aus und [illegible] ihn trocknen (Gössmann). Die getrocknete Masse wird dann mit [illegible] farblosen leichten Steinkohlentheeröl (welches auch unter dem N[illegible] Benzol im Handel vorkommt und grösstentheils aus Toluol, Xylol [illegible] Cumol besteht) übergossen, worin sich bei öfterem Umschütteln das zi[illegible] saure Styryloxyd sehr leicht und vollständig löst, und die klare L[illegible] auf flachen mit niedrigem Rande versehenen Tellern der freiwilligen V[illegible] dunstung überlassen. Hierbei krystallisirt die gelöste Verbindung [illegible] rasch und fast ganz rein (Ramdohr). Sie wird durch Abpress[illegible] und gelindes Erwärmen von anhaftendem Benzol befreit und dann d[illegible]

ıen mit Natronlauge in zimmtsaures Natron und Styryloxydhydrat rwandelt. Dies geschieht am besten in einer geräumigen kupfernen lirten, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Retorte, worin man eil zimmtsaures Styryloxyd mit etwa 4 Theilen Natronlauge von 1,14 f. Gewicht übergiesst. In die Vorlage destillirt ein milchiges, Styrylhydrat zum grössten Theile aufgelöst enthaltendes Wasser, über. ı im Verlauf der Destillation die Natronlauge in der Retorte concenır wird, so bewirkt das in demselben Maasse allmälig sich abscheidende ıtsaure Natron ein heftiges Stossen, und es muss deshalb durch den ılus von Zeit zu Zeit Wasser nachgegossen werden. Die Destillation unterbrochen, sobald ein klares Wasser übergeht.

Das milchige, meist noch eine ziemliche Menge Oeltropfen enthal- ı Destillat klärt sich bei ruhigem Stehen, und die Flüssigkeit erfüllt bei niederer Temperatur mit einem voluminösen Gewebe von langen n Krystallnadeln, während zugleich auch das auf dem Boden befind- Oel krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle sind reines Styryloxydat, von dem man aus dem abfiltrirten Wasser durch Zusatz von Kochnoch mehr erhält. Bei mittlerer Lufttemperatur bleibt das ölartige yloxydhydrat oft lange Zeit flüssig, kann dann aber durch Ueberıen mit concentrirter Kochsalzlösung sogleich zum Erstarren gebracht len. Die Krystallmasse wird auf dem Filter gesammelt, zwischen spapier abgepresst und im luftverdünnten Raum über Chlorcalcium ocknet.

Das Styryloxydhydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und kryisirt meist in langen dünnen, seideglänzenden Nadeln, von angenehmem, lyacinthen erinnernden Geruch. Es schmilzt bei + 33° C. und lässt bei 250° C. unverändert überdestilliren. Die übergegangene Flüssigerstarrt beim Erkalten krystallinisch. Im Wasser ist es in ziemr Menge, in Alkohol, Aether, Storylwasserstoff, fetten und flüchtigen n, besonders in Benzol sehr leicht löslich. Seine heiss gesättigte ıerige Lösung zeigt beim Erkalten eine eigenthümliche Erscheinung. wird zuerst milchig trübe, und mit dem Mikroskop erkennt man, dass milchige Beschaffenheit von zahllosen Oeltröpfchen herrührt, die allg und oft ganz plötzlich verschwinden, worauf dann sogleich an n Stelle Kryställchen zum Vorschein kommen, die sichtlich und rasch ısen.

Gleich wie das Aethyloxydhydrat durch oxydirend wirkende Subsen in Aldehyd und Essigsäure verwandelt wird, erhält man aus dem yloxydhydrat leicht die diesen entsprechende Verbindungen: Cinnlwasserstoff: $C_{18}H_8O_2$ und Zimmtsäure: $C_{18}H_8O_4$. Uebergiesst man inmohr, welches auf einem flachen Glase ausgebreitet ist, mit in der ıme der Hand zerschmolzenem Styryloxydhydrat, so ist letzteres bei veichendem Luftzutritt nach einigen Tagen grösstentheils in Cinnılwasserstoff (Zimmtöl) verwandelt. — Chromsäure, so wie auch ı Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure erwärmt sich

stark mit Styryloxydhydrat, und beim Erkalten scheidet sich Zimmtsäure aus. Beim Kochen der Mischung erfolgt eine weitergehende Zersetzung und es entsteht Bittermandelöl. — Salpetersäure, welche das Styryloxydhydrat nicht löst und nur schwer angreift, erzeugt damit bei längerem Kochen unter Entbindung salpetrigsaurer Dämpfe Bittermandelöl und Benzoësäure. Verhindert man die Bildung von salpetriger Säure durch Zusatz von Harnstoff, so entsteht weniger Bittermandelöl, und der Rückstand enthält nun Nitrozimmtsäure. — Auch eine Mischung von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so wie eine solche von Bleisuperoxyd und concentrirter Kalilauge, erzeugt beim Erhitzen Bittermandelöl, letztere gleichzeitig Zimmtsäure in reichlicher Menge. — In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe und gesteht damit zu einer klebrigen Masse; wird dieselbe in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so erhält man ein lösliches Barytsalz von noch unbekannter Zusammensetzung.

Ueber sein Verhalten gegen wasserfreie Borsäure und Chlorwasserstoffgas siehe Styryloxyd und Styrylchlorür.

Styryloxyd.

Zusammensetzung: $C_{18}H_9O$. — Diese von Ramdohr durch Erhitzen von fein gepulverter wasserfreier Borsäure im grossen Ueberschuss mit dem Styryloxydhydrat erhaltene Substanz ist ein hellgelbes, dünnflüssiges, in Wasser untersinkendes, und darin unlösliches Oel von angenehmem, zimmtähnlichem eigenthümlichen Geruch und brennendem Geschmack, für sich bei normalem Luftdruck ohne Zersetzung nicht destillirbar. Es bleibt bei — 16° C. flüssig; Alkohol und Aether lösen es auf.

Wasserfreie feingepulverte Borsäure und krystallisirtes Styryloxydhydrat wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Wenn man sie in einem Mörser innig zusammenreibt, so wird die Mischung auch bei grossem Ueberschuss von Borsäure flüssig; nach einiger Zeit gesteht sie wieder zu einer harten Masse, die schwierig fein zu pulvern ist, und die dann nach Behandlung mit verdünnter Sodalösung ein Oel hinterlässt, welches sich vom Styryloxydhydrat durch seine Unlöslichkeit im Wasser unterscheidet, und wahrscheinlich Styryloxyd ist. Um die Umwandlung vollständig zu bewirken, schmilzt man obige Mischung, so lange sie noch flüssig ist, in eine Glasröhre ein, erhitzt dieselbe mehrere Stunden lang im Wasserbade, und zieht aus der fest gewordenen erkalteten Masse, nachdem sie möglichst gut gepulvert ist, die Borsäure mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron aus. Das hierbei zurückbleibende Oel wird wiederholt mit Wasser gewaschen und vom Wasser möglichst getrennt, im Vacuum über Chlorcalcium vollends getrocknet. Dasselbe ist jedoch kein reines Styryloxyd, sondern enthält stets noch Zimmtsäure beigemengt, deren Gegenwart durch die Ver-

wandtschaft des Styryloxyds zum Sauerstoff, den es begierig aus der Luft anzieht, veranlasst ist.

Man muss daher, um das Styryloxyd rein zu gewinnen, bei seiner Darstellung den Zutritt der Luft möglichst verhindern, oder das zimmtsäurehaltige Product in einem evacuirten und darauf hermetisch verschlossenen Destillationsapparat einer fractionirten Destillation unterwerfen.

Das Styryloxyd nimmt bei längerem Stehen an der Luft in Folge der Absorption von Sauerstoff und Bildung von Zimmtsäure, eine deutlich saure Reaction an, lässt man einen Tropfen davon auf einem Uhrglase vor Staub geschützt stehen, so erfüllt sich derselbe mit Krystallen von Zimmtsäure. Erwärmt man einige Tropfen an der Luft in einer weiten Schale, so ist ein deutlicher Geruch nach Zimmtaldehyd sogleich wahrzunehmen. Beim Uebergiessen mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure erfolgt eine lebhafte Reaction, die Chromsäure wird reducirt und die Mischung riecht stark nach Zimmtöl. — Beim Uebergiessen mit starker Salpetersäure findet eine bedeutende Gasentwickelung Statt, es färbt sich dabei anfangs roth, und geht dann in eine gelbe Masse über.

Styrylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{18}\ H_9\ Cl$. — Es ist ein in Wasser untersinkendes schweres Oel von hell weingelber Farbe, und sehr angenehmem, an Zimmt- und Anisöl erinnernden Geruch; schmeckt anfangs milde und nicht unangenehm, verursacht aber hintennach ein anhaltendes Beissen und Brennen im Schlunde. In Wasser ist es unlöslich und auch in kaltem Alkohol schwer löslich. Heisser Alkohol nimmt mehr davon auf, Aether löst es sehr leicht. Beim Destilliren, sowohl unter gewöhnlichem Luftdruck, wie im Vacuum, zersetzt es sich unter Ausgabe von Chlorwasserstoff.

Man erhält diese Verbindung nach Ramdohr sehr leicht, wenn man zu Styryloxydhydrat trocknen Chlorwasserstoff leitet. Jenes schmilzt sogleich, ohne dass eine erhebliche Wärmeentwickelung erfolgt, und die geschmolzene Substanz theilt sich nach einiger Zeit in zwei Flüssigkeitsschichten, eine untere hellere und eine darüberstehende schwach gelblich gefärbte. Das Product wird schliesslich, wenn das eingeleitete Chlorwasserstoffgas keine Veränderung mehr bewirkt, zur Austreibung des gelösten Salzsäuregases im Wasserbade erwärmt, dann zur völligen Entsäuerung mit verdünnter Sodalösung und hernach wiederholt mit Wasser geschüttelt. Das davon durch Abheben getrennte Oel wird schliesslich über Chlorcalcium im Vacuum getrocknet und ist dann reines Styrylchlorür.

Das Styrylchlorür verändert sich durch längeres Stehen an der Luft, und wird dabei zähe und harzig. In der alkoholischen Lösung bewirkt

salpetersaures Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Mit wässeriger Kalilauge anhaltend gekocht, zerlegt es sich in Chlorkalium und Styryloxydhydrat. Wenn man es mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in einer dickwandigen Glasröhre einschmilzt, und dann im Wasserbade anhaltend erhitzt, so entsteht unter directer Vereinigung derselben Styrylammoniumchlorür: $\left.\begin{matrix} C_{18}H_9 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,Cl$, aus dessen wässeriger Lösung Kalilauge das Styrylamin als voluminösen weissen Niederschlag fällt (Ramdohr).

Naphtyl.

Unter den zahlreichen Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen kommt ein fester weisser, in grossen Blättern schön krystallisirender Körper vor, welcher den Namen Naphtalin erhalten hat. Dieser Körper, dessen empirische Zusammensetzung durch die Formel $C_{20}H_8$ ausgedrückt wird, zeigt in seinem chemischen Verhalten eine so auffallende Analogie theils mit dem Vinylwasserstoff, theils mit dem Phenylwasserstoff (Benzol), dass sich leicht die Vermuthung aufdrängt, das Naphtalin besitze eine ähnliche Constitution. Demgemäss würde es als die Wasserstoffverbindung des Radicals, $C_{20}H_7$, zu betrachten sein, für welches ich schon früher den Namen Naphtyl vorgeschlagen habe. Durch diese Hypothese finden in der That die zahlreichen Metamorphosen des Naphtalins die einfachste und ungezwungenste Erklärung, und in Ermangelung einer besseren werde ich daher die verschiedenen Abkömmlinge des Naphtalins als Naphtylverbindungen beschreiben.

Beachtung verdient übrigens noch eine schon im Jahre 1841 von Marignac ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Naphtalins. Gestützt auf die Resultate seiner Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf das sog. Chlornaphtalin, sprach derselbe die Vermuthung aus, es möchte das Naphtalin eine Verbindung von zwei Kohlenwasserstoffen $C_{16}H_4 + C_4H_4$ sein. Wenn wir diesem Gedanken den etwas veränderten Ausdruck $C_{16}H_3 + C_4H_5$ geben, so erscheint das Naphtalin als ein Doppelradical, analog denjenigen, mit deren Kenntniss Wurtz unlängst die Wissenschaft bereichert hat, nämlich als eine Verbindung des Vinyls mit dem Radical $C_{16}H_5$, von welchem letzteren freilich bis jetzt andere Verbindungen noch nicht bekannt sind. Auch könnte man, was ziemlich gleichbedeutend ist, das Naphtalin als Vinylwasserstoff betrachten, worin das vierte Wasserstoffatom durch das Radical $C_{16}H_5$ ersetzt ist, wie die Formel $C_4\left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_{16}H_5 \end{matrix}\right\}$ ausspricht. Nach jeder dieser Ausdrucksweisen stellt sich das Naphtalin als eine Vinylverbindung dar. Auch ist es wohl nicht bloss ein zufälliges Zusammentreffen, dass das Naphtalin fast immer mit dem ölbildenden Gas gemeinschaftlich auftritt, und dass es in seinem chemischen Verhalten eine so auffallende Aehn-

lichkeit mit dem Vinylwasserstoff beurkundet. Vielleicht wird man künftig, wenn unsere Kenntnisse über die Natur der Doppelradicale weiter reichen als jetzt, diesen Beziehungen eine grössere Aufmerksamkeit schenken.

Naphtylwasserstoff (Naphtalin.)

Zusammensetzung: $C_{20} H_8 = (C_{20} H_7) H$. — Das Naphtalin ist erst seit dem Jahre 1820 bekannt, wo Garden es in dem Steinkohlentheer entdeckte. Es ist seitdem Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen von verschiedenen Chemikern geworden, und nach vielen Richtungen hin besonders von Laurent studirt (*Revue scientifique*, Bd. VI, S. 76; Bd. XII, S. 193; Bd. XIII, S. 66 und 579).

Das Naphtalin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist ein fester, weisser, krystallinischer Körper, flüchtig und von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch, dabei von brennendem aromatischen Geschmack; in kaltem Wasser unlöslich, und auch in heissem Wasser nur wenig löslich. Sehr leicht dagegen löst es sich in heissem Alkohol und in Aether, so wie in verschiedenen flüchtigen und fetten Oelen. — Die heiss gesättigte alkoholische Lösung gesteht beim Erkalten zu einer compacten Masse, aus verdünnter Lösung setzt es sich in kleinen irisirenden Krystallschuppen, bei recht langsamem Erkalten in grösseren dünnen Tafeln, zuweilen auch in kurzen Säulen mit schiefer rhombischer Basis ab. In langen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung erhält man es aus einer heiss gesättigten Lösung in Terpentinöl krystallisirt.

Es schmilzt bei 79,2° C., siedet nach Kopp bei 214,3° C. (corrigirt 216,6) und destillirt unverändert über. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft; beim Kochen mit Wasser verdampft es leicht und vollständig. Auf 150° C. erhitzt, sublimirt es ziemlich rasch in äusserst zarten, dünnen Blättchen. Es ist schwerer als Wasser. Das specif. Gewicht des festen Naphtalins ist verschieden angegeben, von Ure zu 1,048, von Reichenbach zu 1,153 (bei 18° C. bestimmt). Das specif. Gewicht des flüssigen Naphtalins bei 79,2° C. (gegen Wasser von 0° als Einheit) beträgt nach Kopp 0,9774. Sein Dampf brennt mit stark leuchtender, russender Flamme. Das specif. Gewicht desselben ist von Dumas = 4,58 gefunden:

5 Vol. Kohlendampf	4,150
4 Vol. Wasserstoff	0,278
1 Vol. Naphtalingas	4,428

Das bei der Leuchtgasfabrikation als Nebenproduct in grosser Menge sich bildende Theeröl enthält neben den flüchtigeren flüssigen Kohlenwasserstoffen, Benzol, Toluol, Cumol etc., und vielen anderen Verbindungen theils basischer, theils saurer Natur, in der Regel eine beträchtliche Menge des weniger flüchtigen festen Naphtalins, welches bei fractionirter Destillation, nachdem jene flüchtigeren Producte grösstentheils abdestillirt

sind, den wesentlichen Bestandtheil des später übergehenden dicklichen Oels ausmacht, das in Folge dieses Gehaltes an Naphtalin beim Erkalten meist erstarrt. Die Darstellung des reinen Naphtalins aus diesem Destillat ist umständlich und wenig ergiebig. Sie geschieht nach Laurent durch Behandeln mit Chlor, welches zunächst die beigemengten Oele unter reichlicher Salzsäurebildung zerstört, durch abermalige Destillation der mit Wasser gewaschenen Masse, Abwaschen des durch Abkühlen aus dem Destillat abgesetzten Naphtalins mit kaltem Alkohol, Auspressen und schliesslich durch Sublimation. Zweckmässiger bedient man sich zur Gewinnung des weissen Naphtalins der bräunlichen krystallinischen Masse, welche sich in den Gasfabriken oft in sehr beträchtlichen Mengen in den weiten Gasleitungsröhren absetzt, und dieselben nicht selten ganz verstopft. Dieses bis jetzt fast ganz werthlose Product, welches sich in manchen Leuchtgasfabriken in grossen Massen aufgehäuft findet, braucht nur sublimirt zu werden, um daraus eine grosse Ausbeute an schönem weissen Naphtalin zu erhalten. Nach Otto führt man diese Sublimation im Kleinen am besten auf folgende Weise aus. Man bringt etwa ein halbes Pfund rohes Naphtalin in eine grosse Porcellanschale, klebt darüber einen Bogen Fliesspapier darüber, und erwärmt dieselbe auf dem Sandbade (bis gegen 150° C.). Nach einigen Stunden findet sich die ganze Schale mit prächtigen blendend weissen Blättern von Naphtalin erfüllt. Nach dem Erkalten nimmt man die Krystalle heraus und beginnt die Sublimation aufs Neue u. s. f. Otto empfiehlt, bei den späteren Sublimationen den auf dem Boden der Schale befindlichen Kuchen von Naphtalin mit einigen Scheiben Fliesspapier zu bedecken, welche das beigemengte Oel einsaugen.

Nicht bloss die Steinkohlen, wie man früher glaubte, sondern auch trocknes Holz und ähnliche Materialien, überhaupt alle kohlenstoff- und wasserstoffreichen organischen Substanzen liefern Naphtalin, wenn sie einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, und zwar um so leichter und mehr, je höher die Temperatur ist. Unter anderen ist dieser Körper unzweifelhaft auch unter den Producten nachgewiesen, welche sich erzeugen, wenn Camphor-, Alkohol- oder Essigsäuredämpfe durch eine stark glühende Röhre getrieben werden, und es ist ferner bekannt, dass das durch Destillation von benzoësaurem Kalk mit Kalkhydrat erzeugte Benzol fast immer Naphtalin beigemengt enthält, welches hier durch eine partielle Zersetzung des mit dem heissen Retortenrand in Berührung kommenden Benzoldampfs gebildet ist.

Verwandlungen des Naphtalins. Das Naphtalin gehört, wie schon seine Bildungsweise andeutet, zu den beständigsten organischen Verbindungen und wird, nur von den stärkeren chemischen Agentien angegriffen. Fast immer bestehen die Metamorphosen, welche letztere veranlassen, in einer Wasserstoffentziehung, oder vielmehr Substitution eines oder mehrerer Atome Wasserstoff durch andere einfache oder zusammengesetzte Elemente. — Kalilauge, selbst schmelzendes Kalihydrat lassen

das Naphtalin unverändert, eben so wenig wirken verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Jod u. a. darauf ein.

Chlor wird schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge vom Naphtalin absorbirt, und verbindet sich damit, anfangs ohne Freiwerden von Salzsäure, zu einer Reihe von Substitutionsproducten, welche zu dem Naphtylwasserstoff in ähnlicher Relation stehen, wie das Vinylchlorür-Chlorwasserstoff und die chlorhaltigen Abkömmlinge desselben zu dem Vinylwasserstoff. Zunächst treten auch hier zwei Atome Chlor zu den Elementen des Naphtylwasserstoffs, indem Naphtylchlorür und Chlorwasserstoff entstehen, welche mit einander verbunden bleiben. Dieses Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff, $C_{20}\,H_7\,Cl.H\,Cl.$, verliert durch Erhitzen für sich oder in alkoholischer Kalilauge das Salzsäureatom und verwandelt sich in Naphtylchlorür, $C_{20}\,H_7\,Cl$. — Durch längere Behandlung des Naphtalins oder auch des flüssigen Naphtylchlorür-Chlorwasserstoffs entsteht eine feste krystallinische Verbindung $C_{20}\,H_8\,Cl_4$, welche beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge die Elemente von zwei Atomen Chlorwasserstoff ausgiebt und sich in den Körper $C_{20}\,H_6\,Cl_2$ verwandelt. Den ersten von diesen beiden Körpern, das vierfach gechlorte Naphtalin betrachten wir als Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Cl\,.\,2\,H\,Cl$, und den zweiten als Chlornaphtylchlorür, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$. — Bei noch länger fortgesetzter Einwirkung des Chlors auf Naphtalin, sowie auf diejenigen Abkömmlinge desselben, welche acht oder sieben Atome Wasserstoff enthalten, am besten aus dem Naphtylchlorür erhält man die Verbindung $C_{20}\,H_7\,Cl_5$, d. i. Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff: $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl\,.\,2\,H\,Cl$, und aus dieser wieder durch Zersetzung mittelst alkoholischer Kalilauge Dichlornaphtylchlorür: $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl$.

Es ist nicht gelungen, ein Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}Cl\,.\,2\,H\,Cl$ direct aus dem Naphtalin, oder aus dem Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff darzustellen. Chlor wirkt zwar auf letzteres ein, allein erst bei der Siedetemperatur desselben, wo es sich in Salzsäure und Dichlornaphtylchlorür zerlegt. Jener Körper lässt sich indessen aus dem Chlornaphtylchlorür $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$ durch Behandlung mit Chlor leicht gewinnen; er zerfällt seinerseits durch Destillation oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Trichlornaphtylchlorür: $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}Cl$. — Behandelt man in der Siedhitze Naphtalin oder besser bis zum Schmelzen erhitztes Dichlornaphtylchlorür so lange mit Chlor, als noch Salzsäure entweicht, so bildet sich gleichfalls Trichlornaphtyl-

chlorür. Durch länger fortgesetzte Einwirkung des Chlors bei [illegible] höherer Temperatur entstehen Pentachlornaphtylchlorür $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_5\end{matrix}\right\}$ Cl [illegible] Perchlornaphtylchlorür (C_{20} Cl_7) Cl.

Die Thatsache, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Naphta[illegible] zuerst Verbindungen von Naphtylchlorür oder gechlorter Naphtylchlo[illegible] rüre mit Chlorwasserstoff entstehen, weiterhin aber bloss gechlorte Na[illegible] tylchlorüre sich bilden, erhält eine Erklärung durch den Umstand, [illegible] die Chlorwasserstoffverbindungen der Naphtylchlorüre sich bei den W[illegible] megraden, welche zu ihrer Bildung mehr oder weniger erforderlich [illegible] unter Ausgabe von Chlorwasserstoff leicht zersetzen. Schon die ge[illegible] Wärme, welche beim Zusammenbringen von Chlor und Naphtalin [illegible] wird, wenn dieses in Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff überge[illegible] veranlasst eine partielle Zersetzung des letzteren, erkennbar an [illegible] Auftreten von Chlorwasserstoffsäuregas und der Bildung von Chlorna[illegible] tylchlorür. In demselben Maasse, als die weiteren Substitutionen [illegible] Wasserstoffs durch Chlor durch höhere Temperatur unterstützt wer[illegible] müssen, wird die Gewinnung derselben schwieriger und zuletzt [illegible] unmöglich. Aus diesem Grunde ist die Darstellung der Chlorwasser[illegible] verbindung von einem Tetrachlornaphtylchlorür und Pentachlornaphty[illegible] chlorür noch nicht gelungen. — Im Allgemeinen wirkt Chlorgas auf [illegible] Naphtylchlorüre leichter und bei niedrigeren Temperaturgraden ein, [illegible] auf ihre Verbindungen mit Chlorwasserstoff, und dadurch ist auch [illegible] erklären, weshalb das Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff [illegible] aus dem Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, wohl aber aus dem Chlornaphtylchlorür sich erhalten lässt.

Eine übersichtliche Zusammenstellung obiger gechlorter Abkömm[illegible] linge des Naphtalins wird ihre Beziehungen zu einander und zum N[illegible] talin selbst am besten veranschaulichen:

Naphtylwasserstoff	(C_{20} H_7) H
Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff . . .	(C_{20} H_7) Cl.HCl
Naphtylchlorür	(C_{20} H_7) Cl
Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff .	$\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.\right)$ Cl.2HCl
Chlornaphtylchlorür	$\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.\right)$ Cl
Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff	$\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)$ Cl.2HCl
Dichlornaphtylchlorür	$\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)$ Cl
Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff	$\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right.\right)$ Cl.2HCl
Trichlornaphtylchlorür	$\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right.\right)$ Cl

Pentachlornaphtylchlorür	$\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_2\\Cl_5\end{Bmatrix}\right)$ Cl
Perchlornaphtylchlorür	$(C_{20}\ Cl_7)$ Cl

Brom wirkt ebenso wie das Chlor sehr energisch auf Naphtalin ein, und es entwickelt sich sogleich Bromwasserstoffgas. Es ist bemerkenswerth, dass hierbei zunächst keine Verbindung von Bromwasserstoff mit Naphtylbromür entsteht. Vielmehr bildet sich sogleich Naphtylbromür, $(C_{20}H_7)$ Br, mit welchem zugleich meist auch noch bromreichere Substitutionsproducte, nämlich Bromnaphtylbromür, $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_6\\Br\end{Bmatrix}\right)$ Br, und Dibromnaphtylbromür, $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\Br_2\end{Bmatrix}\right)$ Br, auftreten. Durch länger fortdauernde Behandlung mit Brom erzeugen sich Bromwasserstoffverbindungen vom Tribromnaphtylbromür, nämlich Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff, $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Br_3\end{Bmatrix}\right)$ Br . HBr, und Tribromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff, $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Br_3\end{Bmatrix}\right)$ Br . 2HBr, erstere wahrscheinlich aus Dibromnaphtylbromür, letztere aus Bromnaphtylbromür. Bei der trocknen Destillation dieser Producte entweicht Bromwasserstoff und Tribromnaphtylbromür, $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Br_3\end{Bmatrix}\right)$ Br, wird frei. Gleichzeitig wird auch Brom entbunden, und Bromnaphtylbromür nebst Dibromnaphtylbromür gebildet. — Ueberschüssiges Brom verwandelt das Naphtalin unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen endlich in Tetrabromnaphtylbromür - Dibromwasserstoff, $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_3\\Br_4\end{Bmatrix}\right)$ Br . 2HBr, welches beim Erhitzen kein Tetrabromnaphtylbromür, sondern jene bromären Producte nebst freiem Brom liefert.

Die bis jetzt gekannten Naphtylbromüre sind:

Naphtylbromür	$(C_{20}\ H_7)$ Br
Bromnaphtylbromür	$\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_6\\Br\end{Bmatrix}\right)$ Br
Dibromnaphtylbromür	$\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\Br_2\end{Bmatrix}\right)$ Br
Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff .	$\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Br_3\end{Bmatrix}\right)$ Br.HBr
Tribromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff .	$\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Br_3\end{Bmatrix}\right)$ Br.2HBr
Tribromnaphtylbromür	$\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Br_3\end{Bmatrix}\right)$ Br
Tetrabromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff	$\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_3\\Br_4\end{Bmatrix}\right)$ Br.2HBr.

Aus den obigen Naphtylchlorüren durch Behandlung mit Brom und aus den Naphtylbromüren durch Einwirkung von Chlor hat Laurent noch eine weitere Reihe chlor- und bromhaltiger Verbindungen darge-

stellt, deren Zusammensetzung sich am einfachsten durch folgende Namen und Formeln bezeichnen lässt:

Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff . . . $\left(C_{20}\begin{cases}H_6\\Cl\end{cases}\right)Br.HCl$

Bromnaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff . . . $\left(C_{20}\begin{cases}H_6\\Br\end{cases}\right)Cl.2HCl$

Chlorbromnaphtylchlorür . . . . $\left(C_{20}\begin{cases}H_5\\Cl\\Br\end{cases}\right)Cl$

Dichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl_2\\Br\end{cases}\right)Br.2HCl$

Dichlorbromnaphtylbromür . . . . $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl_2\\Br\end{cases}\right)Br$

Dichlorbromnaphtylchlorür . . . . $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl_2\\Br\end{cases}\right)Cl$

Chlordibromnaphtylchlorür-Dibromwasserstoff $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl\\Br_2\end{cases}\right)Cl.2HBr$

Tribromnaphtylchlorür-Dibromwasserstoff . . $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Br_3\end{cases}\right)Cl.2HBr$

Trichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff $\left(C_{20}\begin{cases}H_3\\Cl_3\\Br\end{cases}\right)Br.2HCl$

Trichlorbromnaphtylbromür . . . . . . $\left(C_{20}\begin{cases}H_3\\Cl_3\\Br\end{cases}\right)Br.$

Jod und freies Cyangas wirken nicht verändernd auf Naphtalin ein. Wird durch eine Mischung schwacher alkoholischer Lösungen von Naphtalin und Cyanquecksilber ein Strom von Chlorgas geleitet, so bildet sich unter Abscheidung von Quecksilberchlorür Chlorcyan, welches an seinem intensiven Geruch sich leicht zu erkennen giebt, und ein gelbes zum Theil sich sogleich absonderndes Oel, welches durch Wasser vollständig ausgefällt wird. Das Naphtalin verschwindet hierbei völlig. Die Zusammensetzung und Natur der ölartigen Verbindung ist noch nicht ermittelt.

Chlorschwefel verwandelt das Naphtalin beim Erhitzen unter Salzsäureentbindung in Chlornaphtylchlorür, welches auf Zusatz von Wasser mit Schwefel gemengt, niederfällt, und dann durch kochenden Alkohol sich ausziehen lässt, woraus es beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Salpetersäure wirkt energisch auf Naphtalin ein, und erzeugt damit eine Reihe von Substitutions- und weiteren Zersetzungsproducten.

bei deren Darstellung die Concentration der Säure, die Temperatur und Dauer der Einwirkung wesentlich in Betracht kommen. Durch mehrere Tage anhaltende Behandlung des Naphtalins mit Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur, so wie durch einige Minuten langes Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure wird es in Naphtylnitrür, $(C_{20}H_7)NO_4$, verwandelt. Durch länger fortgesetztes Kochen entsteht Nitronaphtylnitrür, $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right.\right)NO_4$, durch Erhitzen mit starker rauchender Säure Dinitronaphtylnitrür, $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\(NO_4)_2\end{matrix}\right.\right)NO_4$, und bei sehr anhaltendem Kochen damit Phtalsäure, $2HO.C_{16}H_4O_6$ und Nitrophtalsäure, $2HO.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$, neben Oxalsäure.

Gewöhnliche Schwefelsäure löst beim Erwärmen das Naphtalin in beträchtlicher Menge auf, und vereinigt sich damit theils zu Naphtyldithionsäure, $HO.(C_{20}H_7)S_2O_5$, theils zu einer noch schwefelreicheren Säure von der Zusammensetzung: $2HO.C_{20}H_6S_4O_{10} = 2HO.\left\{\begin{matrix}C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\SO_2\end{matrix}\right\}S_2O_5\\SO_3\end{matrix}\right.$, welche Doppelsäure den Namen Thionaphtionsäure erhalten hat. Dieselben Producte erhält man durch Zusammenbringen von Naphtalin mit rauchender und wasserfreier Schwefelsäure. Doch bildet sich hierbei ausserdem noch ein dritter Körper, das sogen. Sulfonaphtalin von der Zusammensetzung $C_{20}H_7SO_2$ oder $(C_{20}H_7)_2S_2O_4$.

Wird zweifach chromsaures Kali in heisser wässeriger Lösung mit Schwefelsäure versetzt und dann Naphtalin eingetragen, so färbt sich die Flüssigkeit grün. Die hierbei sich bildenden Oxydationsproducte des Naphtalins sind indessen noch nicht weiter bekannt. Laurent beobachtete unter diesen Verhältnissen einmal die Bildung eines schön rothen Farbstoffs, der in Alkalien löslich war, und durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt wurde. Er fand seine Zusammensetzung annähernd $= C_{18}H_4O_8$. Dieser Farbstoff hat nachher weder von ihm selbst, noch auch von anderen Chemikern wieder erhalten werden können.

Naphtylchlorüre.

Wie schon S. 520 erwähnt, entstehen aus dem Naphtalin durch Einwirkung von Chlor verschiedene Producte, deren Zusammensetzung abhängig ist theils von der Dauer der Einwirkung, theils von der dabei eingehaltenen Temperatur. Aus diesen ersten Derivaten lassen sich dann durch geeignete Behandlung mit anderen Agentien weitere Abkömmlinge erhalten, welche, so weit sie noch zu dem Naphtalin in einfacher Relation stehen, hier ebenfalls abgehandelt werden sollen.

Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff.

Naphtalinchlorür; zweifach Chlornaphtalin; *Sous-chlorure de naphtaline* (Laurent).

Zusammensetzung: $C_{20} H_8 Cl_2 = C_{20} H_7 Cl . H Cl$. — Die schwierig rein darzustellende ölartige Verbindung entsteht, wenn bei gewöhnlicher Temperatur Chlorgas im raschen Strome auf Naphtalin geleitet wird. Letzteres schmilzt dabei, und verwandelt sich, ohne dass Chlorwasserstoff in erheblicher Menge frei wird, in ein gelblich gefärbtes Oel, aus welchem nach einiger Zeit die chlorreichere Verbindung, das Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, in Körnern sich auszuscheiden beginnt. Sobald dieser Zeitpunkt eintritt, unterbricht man den Gasstrom und lässt erkalten. Das von der festen Substanz, welche neben der chlorreicheren Verbindung meist auch noch unverändertes Naphtalin enthält, abgegossene Oel wird mit Aether vermischt, und die klare ätherische Lösung auf — 10° C. erkältet. Bei dieser Temperatur scheidet sich von dem in Aether viel weniger löslichen festen Chlornaphtalin eine kleine Menge ab. Die davon abgegossene Aetherlösung wird darauf in einer offenen Schale längere Zeit gelinde erhitzt, um den Aether wie auch das noch darin vorhandene Naphtalin abzudunsten.

Das so gewonnene Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff ist eine gelbliche ölartige Flüssigkeit von schwachem Geruch, schwerer als Wasser, und darin unlöslich, mit Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Alkohol weniger löslich. Es brennt nur mit Docht und zwar mit russender, grün gesäumter Flamme. Für sich destillirt, wird es zersetzt unter Freiwerden von salzsaurem Gas. Doch geht diese Zersetzung nur langsam von Statten, und es bedarf oft wiederholter Destillationen, um sie zu vollenden. Das neben der Salzsäure hierbei sich bildende Zersetzungsproduct ist das flüssige Naphtylchlorür, $C_{20} H_7 Cl$. — Dieselbe Veränderung, jedoch rascher und vollständiger, bewirkt anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge. — **Chlor** verwandelt es in Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff und weitere Substitutionsproducte. — Rauchende **Schwefelsäure** löst es in der Wärme unter Salzsäureentwickelung, und erzeugt damit Chlornaphtyldithionsäure.

Naphtylchlorür.

Einfach Chlornaphtalin; Chlornaphtase (Laurent).

Zusammensetzung: $C_{20} H_7 Cl$. — Wird die vorige Verbindung mit alkoholischer Kalilauge anhaltend gekocht, so zerfällt sie vollständig unter Ausscheidung von Chlorkalium, in Chlorwasserstoff und Naphtylchlorür, welches dann auf Zusatz von Wasser als schweres Liquidum sich absondert. Durch Destillation gereinigt, erscheint es als ein farbloses, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. Seine Siedetemperatur

ist nicht angegeben. Es nimmt Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge auf, und verwandelt sich damit wahrscheinlich in Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff. — Brom erzeugt damit Tribromnaphtylchlorür-Dibromwasserstoff. — Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet es sich zu Chlornaphtyldithionsäure.

Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff.

Vierfach Chlornaphtalin; *Chlorure de naphtaline* (Laurent).

Zusammensetzung: $C_{20}H_8Cl_4 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\} Cl \, . \, 2\,H\,Cl$. — Leitet man bei einer Temperatur, welche 60° C. nicht überschreiten darf, Chlorgas in raschem Strome zu einer grösseren Menge Naphtalin, so schmilzt dasselbe, indem sich zuerst Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff erzeugt; bei fortgesetztem Einleiten wird die geschmolzene Masse dickflüssig, und hat nach dem Erkalten die Consistenz von verdicktem Olivenöl. Es kann bei dieser Operation nicht vermieden werden, dass nicht kleine Mengen von Salzsäuregas frei werden, die der gleichzeitigen Bildung von etwas Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff ihre Entstehung verdanken. Um aus obigem Producte, welches neben dieser letzten Substanz immer noch Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff enthält, letzteres auszuziehen, übergiesst man die Masse mit wenig kaltem Aether, lässt sie darin aufweichen, und wäscht die nach etwa 24 Stunden von der Flüssigkeit getrennte Substanz auf einem Filter noch einige Male mit kaltem Aether aus. Das Ungelöste wird dann in der dreissigfachen Menge kochenden Aethers gelöst. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten scheidet sich das Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff in schneeweissen Kryställchen aus. Wegen der verhältnissmässig geringen Löslichkeit desselben in kochendem Aether ist es vorzuziehen, dasselbe aus heissem Steinöl krystallisiren zu lassen, welches in der Siedhitze eine reichliche Menge davon aufnimmt, nach dem Erkalten aber fast nichts mehr aufgelöst behält. Um dann die Krystallmasse vom adhärirenden Steinöl zu befreien, wäscht man sie auf einem Trichter mit kaltem Aether ab.

Das Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff ist ein fester, weisser, geruchloser Körper, in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer, in Aether, besonders kochendem, leichter löslich, sehr löslich in kochendem Steinöl. Es krystallisirt aus der ätherischen Lösung in kurzen Säulen oder rhombischen Tafeln; schmilzt bei 160° C. und erstarrt beim Erkalten, zuweilen erst bei 100° C., wieder zu einer festen krystallinischen Masse (sternförmig gruppirte Nadeln).

Das Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff ist zwar flüchtig, und lässt sich, an der Luft in offenen Gefässen erhitzt, partiell unverändert sublimiren; wenn man es aber in einer Retorte der Destillation unterwirft, so zerlegt es sich fast ganz in Chlorwasserstoffgas und ein flüssiges Destillat von Chlornaphtylchlorür in angeblich verschiedenen Modifica-

tionen. Nur kleine Mengen der Substanz gehen hierbei unverändert über. Dieselbe Zersetzung und zwar vollständiger bewirkt anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilösung, so wie auch weingeistige Ammoniakflüssigkeit.

Chlor lässt die Verbindung in der Kälte unverändert, beim Erhitzen erzeugt es damit unter Freiwerden von Chlorwasserstoff weitere Substitutionsproducte, zunächst Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff. — Brom verwandelt sie unter Mitwirkung des Sonnenlichtes in Trichlorbromnaphtylbromür (?). — Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie bei längerem Kochen in Phtalsäure und Oxalsäure, welche nach vollendeter Destillation in der Retorte zurückbleiben. Das Destillat enthält neben Salpetersäure, zum Theil darin aufgelöst, eine flüchtige ölartige Substanz, von intensivem, die Augen stark angreifenden Geruch, täuschend ähnlich dem des sogen. Chlorpikrins, welches sich durch Destillation mit Wasser leicht rein erhalten lässt. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_2Cl_2(NO_4)_2$, und darf wohl als Nitrodichlormethylnitrür, $C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} NO_4$, betrachtet werden, gleich wie das Chlorpikrin als Trichlormethylnitrür $(C_2Cl_3)NO_4$, anzusehen ist. Das Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff zerfällt demnach durch jenen Oxydationsprocess in eine Atomgruppe mit 16 Atomen Kohlenstoff (Phtalsäure), und eine zweite mit 4 At. Kohlenstoff, aus welcher letzterer theils Oxalsäure, theils jenes flüchtige Oel wird.

Rauchende Schwefelsäure entbindet daraus beim Erwärmen Salzsäure, und erzeugt damit Dichlornaphtyldithionsäure, $HO . C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} S_2O_5$.

Nach Laurent bildet sich mit obiger Verbindung zugleich noch ein zweiter Körper von gleicher Zusammensetzung, aber zum Theil abweichenden Eigenschaften, welchen er als β-Modification von jenem α-Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff unterscheidet.

Dieses β-Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff unterscheidet sich von der α-Modification vorzüglich dadurch, dass es in undeutlichen Krystallen (kleinen Blättchen) anschiesst, und sich in Aether wie in Alkohol leicht löst. — Seine Darstellung und Trennung von der oben beschriebenen Verbindung geschieht auf folgende Weise. Man rührt die salbenartige Masse, welche, wie S. 525 angegeben ist, durch Zuleiten von Chlor zu Naphtalin bei wenig erhöhter Temperatur entsteht, mit etwas kaltem Aether an, giesst nach einiger Zeit das Flüssige von der ausgeschiedenen festen Masse ab, und setzt das Liquidum längere Zeit einer niederen Temperatur (unter 0° C.) aus. Hierbei scheidet sich aufs Neue eine feste krystallinische Substanz aus, zu deren Trennung man die Masse in der Kälte filtrirt, und das auf dem Filter Zurückbleibende zwischen feiner Leinwand auspresst. Der feste Rückstand, welcher die beiden Modificationen des Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs enthält, wird in einer Mischung von Aether mit wenig Alkohol gelöst, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die ausgeschiedene kry-

tallinische Substanz wird zur Entfernung noch adhärirenden Oels abermals zwischen Fliesspapier stark gepresst, und dann mit Alkohol ausgekocht. Was sich aus der heiss filtrirten Lösung zuerst absetzt, ist die α-Modification, später bei allmäliger langsamer Verdunstung scheidet sich die β-Modification aus. Die letzten Portionen, welche davon am meisten enthalten, werden für sich genommen, und zur weiteren Reinigung der Substanz mit etwas kaltem Aether ausgewaschen. Derselbe löst die β-Verbindung sehr rasch auf, die Krystalle der α-Verbindung aber desto langsamer, je grösser sie sind. Durch ähnliche wiederholte Behandlung der nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibenden festen Masse mit neuem Aether wird das β-Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff ganz rein erhalten. — Brom verwandelt dasselbe in Bromnaphtylchlorür-Dibromwasserstoff (s. d. weiter unten).

In den meisten ihrer Eigenschaften (ausser den zuvor bezeichneten) so wie in ihrem chemischen Verhalten stimmen beide Modificationen überein. Wenn man erwägt, wie oft schon bei chemischen Untersuchungen zwei Körper gleichen oder verschiedenen Ursprungs, welche sich nachher als identisch erwiesen, eine Zeitlang für heterogene Verbindungen gehalten sind, und zwar auf Grund angeblich verschiedener, durch mangelhafte Beobachtungen ihnen beigelegter Eigenschaften, so dürfte es auch hier vielleicht gestattet sein, zu vermuthen, dass bei sorgfältig wiederholter Prüfung der Beobachtungen Laurent's über obige Chlornaphtaline, die namhaft gemachten Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften verschwinden werden, zumal da diese eben nicht sehr erheblich sind. Es gilt dies gleichfalls und zum Theil in noch höherem Grade von den oft zahlreichen Modificationen, in denen Laurent noch viele andere Chlornaphtalinverbindungen auftreten lässt, die sich im Nachfolgenden beschrieben finden. Um so mehr wäre es zu wünschen, dass jene vor 15 Jahren von Laurent ausgeführten Arbeiten über die Abkömmlinge des Naphtalins einer recht gründlichen experimentellen Revision unterworfen werden möchten. Dass dadurch die grosse Menge der angeblich verschiedenen Producte auf eine kleine Zahl reducirt werden wird, lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen.

Chlornaphtylchlorür.

Dichlornaphtalin; Chlornaphthèse (Laurent).

Zusammensetzung: $C_{20}H_6Cl_2 = \left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_6\\Cl\end{Bmatrix}\right)Cl$. — Dieser Körper ist das Product der trocknen Destillation von Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, wobei zugleich Salzsäuregas frei wird, so wie der Einwirkung kochender alkoholischer Kalilauge auf dieselbe Verbindung.

Laurent, dem wir die Kenntniss desselben fast ausschliesslich verdanken, unterscheidet nicht weniger als sieben Modificationen, theils feste, theils flüssige Verbindungen von verschiedener Löslichkeit in Alkohol und

Aether und die festen Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt. Sie nehmen Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, und bilden damit neue gechlorte Verbindungen, deren manche wiederum bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen. Von jenen sieben verschiedenen Arten des Chlornaphtylchlorürs entstehen vier, zwei feste und zwei flüssige, gleichzeitig mit einander bei der Destillation des Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs, zwei andere, beide feste Körper durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, und die siebente Art, ebenfalls eine feste Verbindung durch Behandlung von Nitronaphtylnitrür mit Chlorgas in der Wärme. Laurent unterscheidet diese sieben Modificationen durch Hinzufügung von Buchstaben zu dem Namen (Chlornaphtylchlorür), und hat hierzu sonderbarer Weise, die Buchstaben zum Theil aus dem Anfang, zum Theil aus der Mitte, zum Theil vom Ende des Alphabets gewählt, hie und da sogar zwei Buchstaben zusammengesetzt, ohne, wie es scheint, damit etwas Besonderes ausdrücken zu wollen.

Bei der trocknen Destillation des Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs erhält man neben Chlorwasserstoffgas ein ölartiges Destillat, woraus sich nach dem Erkalten, zuweilen schon nach wenigen Minuten, mitunter erst nach einigen Stunden, Krystalle von zweierlei Formen absetzen. Gewöhnlich erscheinen zuerst rhomboidale Blättchen, die Modification *F*, und hernach scheiden sich aus der davon abgegossenen Flüssigkeit Nadeln, die Modification *C* aus. In der Mutterlauge sind dann die beiden flüssigen Modificationen enthalten.

Chlornaphtylchlorür *C*. Die eben erwähnten Nadeln, durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge möglichst befreit, enthalten immer noch von der in rhomboidalen Blättchen krystallisirenden anderen Modification beigemengt. Um sie davon zu trennen, löst man sie in Aether, vermischt die Lösung mit ein paar Tropfen Alkohol und lässt in einem enghalsigen Glas mit breitem Boden langsam verdunsten. Wenn der Aether fast ganz verdunstet und nur noch etwas Alkohol übrig ist, vertheilt man die gebildeten Krystalle auf ein Blatt Papier und liest die rhomboidalen Blättchen mit einer Pincette sorgfältig aus. Das so gereinigte Chlornaphtylchlorür *C* besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in farb- und geruchlosen, sehr langen, nadelförmigen rhombischen Prismen, ist sehr leicht in Aether, etwas weniger leicht in Alkohol löslich, schmilzt bei + 50° C. und erstarrt nachher wieder zu einer faserig krystallinischen Masse; es lässt sich ohne Zersetzung destilliren und bleibt auch beim Kochen mit Kalilauge unverändert. In rauchender Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen und vereinigt sich damit zu Dichlornaphtyldithionsäure. — Chlor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, und verwandelt es ohne Ausgabe von Chlorwasserstoff in Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff. Auf gleiche Weise erzeugt Brom damit Chlordibromnaphtylchlorür-Dibromwasserstoff.

Chlornaphtylchlorür *F* ist die neben der vorhergehenden, in rhomboidalen Blättchen krystallisirende Modification. Man löst die Blättchen

in Aether und lässt langsam verdunsten. Halten die hierbei sich ausscheidenden rhomboidalen Blättchen noch von den Nadeln der Modification *C* beigemengt, so liest man den grössten Theil derselben mit einer Pincette heraus, und entfernt den Rest davon durch rasches Auswaschen mit einigen Tropfen Aether, welcher die Nadeln viel rascher löst als die Blättchen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether werden dann die letzteren rein erhalten. — Zuweilen halten sie noch etwas von dem bei der Destillation unverändert übergegangenen Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff beigemengt, welches auch in rhombischen Tafeln krystallisirt, sich jedoch vermöge seiner viel geringeren Löslichkeit in Aether leicht abscheiden lässt. Auch sind diese rhombischen Tafeln mikroskopisch klein.

Das Chlornaphtylchlorür *F* ist ebenfalls farb- und geruchlos und in Aether so wie in Alkohol leicht löslich. Die Winkel der rhomboidalen Tafeln betragen 77° und 103°. — Es schmilzt bei 101° C.; die geschmolzene Masse nimmt beim Erkalten ein schuppiges Gefüge an. Im Uebrigen verhält es sich der Modification *C* sehr ähnlich.

Chlornaphtylchlorür *X* ist der ölartige Körper, aus welchem die beiden vorigen Modificationen auskrystallisirt sind. Um diese vollends auszuscheiden, löst man das Oel in Alkohol und erkältet die Lösung auf − 10° C., wobei sich noch feste Substanz aussondert. Aus der davon abgegossenen Flüssigkeit fällt dann Wasser das reine Oel aus. Dasselbe gehörig getrocknet, destillirt unverändert über, und vereinigt sich mit Chlor direct zu der flüssigen Modification *X* des Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs (welche bei der Destillation in Salzsäure und die Modification *E* des Trichlornaphtylchlorürs zerfällt).

Chlornaphtylchlorür *A* soll entstehen, wenn man das Product der Destillation des Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs in die Retorte zurückgiesst und wiederholt destillirt, wodurch die Modification *C* ganz zerstört wird. Auch setzen sich aus dem öligen Destillat beim Erkalten nur noch wenige Blättchen der Modification *F* ab. Es ist, wie die vorige Modification, ein ölartiger Körper und stimmt, nach Laurent, mit derselben in allen Eigenschaften überein, mit Ausnahme eines einzigen, und zwar sehr wenig erheblichen Punktes. Es soll nämlich das Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, in welches dieser Körper durch Behandlung mit Chlor übergeht, bei der Destillation oder auch durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge ein Trichlornaphtylchlorür (Modification *A*) liefern, das, wie Laurent angiebt, andere Eigenschaften hat, als dasjenige, welches unter gleichen Umständen von der vorigen Modification *X* des Chlornaphtylchlorürs derivirt. Dieses Unterscheidungsmerkmal verliert vollends sein Gewicht durch die Wahrscheinlichkeit, welche für die Annahme spricht, dass nicht nur das Trichlornaphtylchlorür *A* und *E*, sondern sogar alle vier von Laurent unterschiedenen Modificationen des Trichlornaphtylchlorürs identisch sind, wie weiter unten näher erörtert werden wird. Wir dürfen daher auch wohl die beiden

letzten Modificationen (*X* und *A*) des Chlornaphtylchlorürs als identisch annehmen.

Chlornaphtylchlorür *AD* bildet sich zugleich mit der nächstfolgenden Modification *E* durch anhaltendes Kochen des Chlornaphtylchlorürs mit alkoholischer Kalilauge. Auf nachherigen Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches bald sogleich, bald erst nach längerer Zeit erstarrt. Man löst dasselbe in Alkohol, der mit etwas Aether versetzt ist, und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Hierbei scheidet sich das Chlornaphtylchlorür *AD* in feinen Nadeln aus (mit Winkeln der rhombischen Grundfläche von 58° und 122°). Dasselbe ist ein farb- und geruchloser Körper, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt zwischen 28° und 30° C. und erstarrt dann erst wieder unter 18° C. **Chlor** verwandelt es bei gesteigerter Temperatur unter Salzsäureentwickelung in Dichlornaphtylchlorür *AC*. **Brom** erzeugt damit eben so Chlorbromnaphtylchlorür. — Gegen rauchende **Schwefelsäure** verhält es sich wie die Modification *C*, mit welcher es überhaupt grosse Aehnlichkeit besitzt und wahrscheinlich ganz und gar identisch ist.

Chlornaphtylchlorür *E* bleibt in der alkoholischen Mutterlauge zurück, aus welcher die vorige Modification auskrystallisirte, und schiesst daraus bei weiterer allmäliger Verdunstung in grossen glänzenden Nadeln an, sechsseitige Prismen, deren Basis sich auf einen Rhombus zurückführen lässt, mit Winkeln von 94° und 86°. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 31° C. und lässt sich unverändert destilliren.

Wenn man erwägt, wie nahe diese Verbindung in ihren Eigenschaften mit der vorigen übereinstimmt, und wie schwierig es ist, durch aufeinander folgende Krystallisation aus einer gemeinschaftlichen Lösung zwei Körper zu trennen, deren Löslichkeitsverhältnisse noch dazu so wenig verschieden sind, wie im vorliegenden Falle, so darf man wohl behaupten, dass, wenn die Modificationen *AD* und *E* wirklich verschiedene Substanzen wären, **Laurent** auch nur Gemenge derselben untersucht haben würde, oder was viel wahrscheinlicher ist, dass beide identisch sind.

Chlornaphtylchlorür *Y* entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Nitronaphtylnitrür. Findet dieselbe in der Wärme statt, so bildet sich, wenn sie einigermaassen gesteigert ist, Dichlornaphtylchlorür *A*. Lässt man dieselbe sich aber nicht über den Schmelzpunkt des Nitronaphtylnitrürs erheben, und unterbricht man den Chlorstrom, noch ehe alles Nitrür zersetzt ist, so erhält man ein Gemenge von Chlornaphtylchlorür *Y* und einen ölartigen Körper, welchen **Laurent** für Dichlornaphtylchlorür - Chlorwasserstoff $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)Cl\ .\ HCl$ (*Souschlorure de chlonaphtèse*) hält, nebst etwas unzersetztem Nitronaphtylnitrür. Untersalpetersäure entweicht dabei in rothen Dämpfen. Durch Zusatz von

wenig Aether wird zunächst die ölartige Verbindung entfernt und aus dem Rückstande zieht dann eine grössere Menge Aether unter Zurücklassung des Nitrürs das Chlornaphtylchlorür *Y* aus, welches beim Verdunsten in Nadeln anschiesst und durch Umkrystallisiren, zuletzt durch Sublimation gereinigt wird. Es ist in Alkohol und Aether weniger löslich als die anderen Modificationen des Chlornaphtylchlorürs, schmilzt bei 95° C. und bildet beim Erkalten eine strahlig krystallinische Masse.

Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff.

Chlorure de Chlonaphtase (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_7Cl_5 = \left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)Cl\ .\ 2\,HCl$. — Es entsteht durch lange fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff. Auch kann man es direct aus dem intermediären Product, dem Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, erhalten, jedoch nur schwierig, denn in der Kälte wirkt Chlor nicht darauf ein, und beim Erwärmen ist Zersetzung nicht zu vermeiden. Am zweckmässigsten verwendet man zu seiner Darstellung das ölartige Rohproduct, wie man es zum Zweck der Gewinnung des Naphtylchlorür-Chlorwasserstoffs (S. 524) erhält (nachdem man daraus durch Aether das feste Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff ausgeschieden und den Aether wieder verdunstet hat), und leitet in dieses bei gewönlicher Temperatur einige Tage lang trocknes Chlorgas. Wenn das Liquidum anfängt sich zu verdicken, muss gelinde erwärmt werden, um es flüssig zu erhalten. Das Product wird dann mit ein paar Tropfen Aether vermischt, die ihm grössere Flüssigkeit ertheilen, und an einem kühlen Orte eine Zeit lang sich selbst überlassen. Dabei sondert sich eine feste krystallinische Masse aus, im Ansehen sehr ähnlich dem Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff. Man giesst davon das darüberstehende Oel ab, wäscht sie auf einem Filter mit ein wenig Aether ab und löst den Rückstand in kochendem Aether. Lässt man diese Lösung in einem mit Papier bedeckten Becherglase langsam verdunsten, so ist nach einigen Tagen der Boden desselben mit einer Krystallschicht von Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff bedeckt, welchem zuweilen noch Krystalle von Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff beigemengt sind. Da die ersten sehr gross und überhaupt leicht zu erkennen sind, so fällt es nicht schwer, sie mit einer Pincette herauszulesen. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether sind sie vollkommen rein.

Es ist ein farb- und geruchloser Körper, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether (löslicher als das Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff), viel weniger löslich in Alkohol. Aus Aether krystallisirt es in grossen rhombischen Säulen, aus Alkohol in einer anderen von jener ganz verschiedenen Form. Es schmilzt bei 105° C., fängt aber während des Erkaltens erst bei 54° C. an wieder fest zu werden, was so

langsam geschieht, dass die Masse beim Erkalten auf 15° C. oft noch n... ganz erstarrt ist. Wirft man aber in die eben geschmolzene, etwa ü... 105° C. erhitzte Substanz ein kleines Kryställchen derselben Verbindung; so erstarrt Alles augenblicklich wieder bei 105° C.

Durch Destillation wird es unter Salzsäureentbindung zerlegt, indem Dichlornaphtylchlorür angeblich in zwei Modificationen (*A* und *D*) entsteht. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge bildet sich neben Chlorkalium ebenfalls Dichlornaphtylchlorür und zwar in drei Modificationen (*A*, *C* und *G*). — Salpetersäure verwandelt es bei anhaltendem Kochen in Phtalsäure, Oxalsäure und ein dickflüssiges Oel, welches grösstentheils aus Chloralizoylchlorür besteht (s. unten S. 539). Rauchende Schwefelsäure verbindet sich damit unter Ausscheidung von salzsaurem Gas zu Trichlornaphtyldithionsäure.

Laurent unterscheidet noch eine zweite liquide Modification des Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs, und bezeichnet als solche das Oel, aus dem sich, wie vorhin beschrieben, die feste Modification ausgeschieden hat. In seinem Verhalten stimmt dasselbe fast ganz mit letzterer überein, und dürfte wohl nichts anderes sein, als eine Auflösung der festen Substanz in einer verhältnissmässig kleinen Menge einer flüssigen Verbindung, vielleicht eines Zersetzungsproducts.

Dichlornaphtylchlorür.

Dreifach-Chlornaphtalin; *Chlonaphtise* (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_5Cl_3 = \left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)Cl$. — Diese Verbindung tritt nach Laurent, in nicht weniger als sieben Modificationen auf, wovon die meisten aus dem Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff durch Erhitzen oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge entstehen. Die Unterschiede der einzelnen Modificationen sind meist so unbedeutend (sie basiren hauptsächlich auf etwas von einander abweichenden Löslichkeitsverhältnissen), dass bei sorgfältig wiederholter Untersuchung vielleicht alle sieben Verbindungen für identisch erkannt werden. Bei einigen, namentlich den Modificationen *AD* und *AE*, lässt schon die Darstellungsmethode nicht erwarten, dass überhaupt ein reines Product erhalten ist; bei anderen ist die Trennungsmethode (nach einander Auskrystallisirenlassen mehrerer Verbindungen aus einer Flüssigkeit, namentlich bei kleineren Mengen der zu trennenden Substanzen) so unvollkommen, dass sie nothwendig ungenaue Resultate geben muss. Ich werde daher hier auch nicht die einzelnen Modificationen, wie sie Laurent namhaft macht, in bestimmter Reihenfolge nach einander beschreiben, sondern sie gelegentlich der verschiedenen Darstellungsmethoden, die Laurent angewandt hat, mit ihren Unterschieden bezeichnen.

Wird krystallisirtes Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt, so scheidet sich auf Zusatz

von Wasser festes Dichlornaphtylchlorür aus. Dieser Niederschlag, abgewaschen und getrocknet, giebt an Aether, womit er in geringer Menge übergossen wird, die Modification *A* ab, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels in langen Prismen anschiesst. Wird darauf jener Rückstand mit mehr Aether übergossen, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat, so löst sich Alles auf, und es krystallisirt dann beim langsamen freiwilligen Verdunsten zuerst die Modification *G*, und zuletzt die Modification *C*.

Bei der trocknen Destillation des festen Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs entweicht Salzsäure und in die Vorlage geht Dichlornaphtylchlorür über. Aus diesem Destillat zieht ein wenig Aether die Modification *E* aus. Das Ungelöste, aus einer grösseren Menge mit etwas Alkohol versetztem Aether umkrystallisirt, beschreibt Laurent als eine neue Modification *D*.

Endlich erhält man die Modification *A* auch durch anhaltendes Kochen der S. 531 erwähnten ölartigen Mutterlauge, aus welcher das Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff krystallisirt ist, mit alkoholischer Kalilauge und Umkrystallisiren der daraus durch Wasser gefällten festen Substanz aus einem Gemenge von 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol. Da, wie schon oben bemerkt, jenes Oel unzweifelhaft noch sehr viel festes Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff enthält, so ist es sehr erklärlich, dass es bei gleicher Behandlungsweise das nämliche Zersetzungsproduct liefert, wie die letztere reine Verbindung.

Von den bezeichneten vier Dichlornaphtylchlorüren ist die Modification *A* durch ihre grosse Leichtlöslichkeit in Aether (sie löst sich in weniger als dem gleichen Gewicht Aether), wie andererseits durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, selbst siedendem, charakterisirt. Aus der ätherischen Lösung wird sie durch Alkohol gefällt. Sie krystallisirt in gestreiften, oft zwei Zoll langen farb- und geruchlosen Prismen. Die Krystalle sind weich, lassen sich wie Wachs kneten, und bilden dann eine durchscheinende Masse. Sie schmelzen dessen ungeachtet erst bei 75° C., und lassen sich unverändert destilliren. — Chlor verwandelt die Substanz in Trichlornaphtylchlorür *A*, Brom in Dichlorbromnaphtylchlorür. Salpetersäure wirkt nur wenig darauf ein und erzeugt damit nach tagelangem Kochen ein in Aether lösliches, daraus in gelben Krystallen sich absetzendes Product, welches Untersalpetersäure an der Stelle einiger Wasserstoffatome des Dichlornaphtylchlorürs enthält. Rauchende Schwefelsäure löst sie in der Wärme und erzeugt damit Trichlornaphtyldithionsäure.

Die Modification *G* krystallisirt in schönen glänzenden rhombischen Säulen mit Winkeln von 130° und 50°; ist in Aether leicht, in Alkohol weniger löslich, schmilzt bei 70° C. Die Krystalle sind nicht weich, sondern spröde und sehr zerbrechlich.

Die Modification *C*, welche, wie oben angegeben, aus der Mutterlauge krystallisirt, woraus sich die Modification *G* bereits abgeschieden

hat, bildet feine lange Nadeln (rhombische Säulen mit Winkeln von 67 und 113° C.), dieselben sind elastisch und spröde. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol gereinigt, schmilzt die Verbindung zwischen 70° und 80° C. und bildet dann eine klare Masse, die während des Erkaltens undurchsichtig wird.

Die Modification *D*, ebenfalls leicht löslich in Aether, viel weniger löslich in Alkohol, krystallisirt in glänzenden sechsseitigen Säulen, die zwischen 88° und 90° C. schmelzen und sich ohne Zersetzung destilliren lassen. Die klare geschmolzene Masse wird beim Erkalten weich und durchscheinend und besteht dann aus langen Nadeln mit moirirter Oberfläche.

Als Laurent ein Gemenge der Dichlorwasserstoffverbindungen von Chlornaphtylchlorür und Dichlornaphtylchlorür durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzte, erhielt er nach Zusatz von Wasser ein festes Product, welches, mit kaltem Aether von löslichen Substanzen befreit und dann in heissem Aether gelöst, beim Erkalten desselben in weissen seideglänzenden Nadeln anschoss. Dieselben zeigten sich sehr wenig löslich in Alkohol, und schmolzen erst bei 160° C. Laurent unterscheidet sie als *AD*-Modification, ohne jedoch eine Analyse davon ausgeführt zu haben.

Leitet man einen Strom von trocknem Chlorgas über geschmolzenes Chlornaphtylchlorür *AD*, so verwandelt sich dasselbe unter Ausgabe von Chlorwasserstoff in eine weisse Substanz, welche mit dem Dichlornaphtylchlorür *A* grosse Aehnlichkeit besitzt und damit wohl identisch sein dürfte. Laurent hält sie für eine besondere Modification und bezeichnet sie als Dichlornaphtylchlorür *AC*. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt, erhält man sie in schönen sechsseitigen Nadeln, welche sich von einem Prisma ableiten mit rhombischer Basis (mit Winkeln von 67° und 113°). — Die Krystalle sind weich wie Wachs und lassen sich nach allen Richtungen biegen, jedoch etwas weniger als die Modification *A*. Die Verbindung unterscheidet sich von der Modification *A* hauptsächlich dadurch, dass sie sich in Alkohol weit weniger löst; in Aether ist sie leicht löslich, schmilzt bei 66° C.

Uebergiesst man das rohe Oel, woraus Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff durch Krystallisation gewonnen wird, mit rauchender Schwefelsäure, so geht beim Erwärmen Salzsäure fort, und auf Zusatz von Wasser nach dem Erkalten scheidet sich eine braune weiche Masse ab, welche neben der Modification *A* und einem Oel, die sich durch wenig Aether ausziehen lassen, eine neue Modification *AE* des Dichlornaphtylchlorürs enthält. Das in wenig kaltem Aether Ungelöste, aus heissem Aether mehrere Male umkrystallisirt, bildet nadelförmige sechsseitige Prismen, die bei 93° C. schmelzen. Nach dem Erkalten ist die Krystallmasse anfangs weich, wird aber später hart und spröde.

Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff.

Chlorure de Chlonephtèse (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_6Cl_6 = \left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl_3\end{cases}\right)Cl \,.\, 2\,HCl$. — Es entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtylchlorür, wovon das Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Ausgabe von Salzsäuredämpfen absorbirt wird:

$$\underbrace{\left(C_{20}\begin{cases}H_6\\Cl\end{cases}\right)Cl}_{\text{Chlornaphtylchlorür}} + 4\,Cl = \underbrace{\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl_3\end{cases}\right)Cl \,.\, 2\,HCl}_{\text{Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff.}}$$

Sobald die Masse fest wird, muss die Einwirkung durch gelindes Erwärmen bis zur Schmelzung derselben unterstützt werden.

Unterwirft man dieser Operation das feste Chlornaphtylchlorür *C* (S. 528) und wäscht man das Product, auf welches Chlor nicht weiter einwirkt, mit etwas kaltem Aether, so bleibt das Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff (*C*-Modification) als weisses Pulver zurück, welches, in kochendem Aether gelöst, beim Erkalten wieder auskrystallisirt. — Statt des reinen festen Chlornaphtylchlorürs selbst kann man mit Vortheil das diese Substanz enthaltende ölartige Rohproduct verwenden, welches man bei der Destillation des Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs (S. 525) erhält. Versetzt man die durch Einleiten von Chlor daraus erhaltene dickflüssige Masse mit etwas Aether, so scheidet sich nach kurzer Zeit obige Verbindung als weisses Pulver ab.

Aus heissem Aether krystallisirt, schiesst sie beim Erkalten und langsamen Verdunsten in farb- und geruchlosen glänzenden Prismen mit rhombischer Basis an; sie ist wenig in Aether, noch weniger in Alkohol löslich, schmilzt bei 141°C., und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Durch Destillation wie durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird sie zerlegt in Salzsäure und festes Trichlornaphtylchlorür (Modification *B* resp. *K*). — Chlor verwandelt sie bei stärkerem Erhitzen in Perchlornaphtylchlorür. — Salpetersäure und Schwefelsäure lassen sie unverändert.

Eine nicht analysirte flüssige Modification *A* soll, nach Laurent, durch Einwirkung von Chlor auf das liquide Chlornaphtylchlorür *A* (S. 529) erhalten werden, und durch Destillation wie durch weingeistige Kalilauge Trichlornaphtylchlorür *A* liefern.

Als dritte Modification *X* ist der ölartige Körper unterschieden, welcher aus dem Chlornaphtylchlorür *X* durch Behandlung mit Chlor entsteht, und bei der Destillation oder Kochen mit alkoholischer Kalilauge Trichlornaphtylchlorür *E* erzeugt.

Trichlornaphtylchlorür.

Vierfach-Chlornaphtalin; *Chlonaphtose* (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_4Cl_4 = \left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right.\right)Cl$. — Auch dieses Chlorür lässt Laurent in vier isomerischen Modificationen auftreten. Es entsteht zunächst aus der Dichlorwasserstoffverbindung durch Entziehung der beiden Chlorwasserstoffatome. Geschieht dies durch mehrere Stunden anhaltendes Kochen der fein gepulverten Verbindung mit weingeistiger Kalilauge, so erhält man auf Zusatz von Wasser das Trichlornaphtylchlorür (Modification *K*) als krystallinische, mit etwas braunem Oel verunreinigte Masse. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether oder Steinöl gereinigt, hat es folgende Eigenschaften. Es krystallisirt in warzenförmig gruppirten sehr feinen und kurzen Nadeln, ist in Alkohol und Aether schwer löslich, sehr leicht löslich in siedendem Steinöl, schmilzt bei 125° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer trüben Masse.

Wird Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff *C* für sich destillirt, so entweicht Chlorwasserstoffgas, und man erhält ein flüssiges, bald erstarrendes Destillat, welches das Trichlornaphtylchlorür in zwei Modificationen *A* und *B* enthalten soll. Da erstere in Aether sehr leicht, letztere schwer löslich ist, so lassen sie sich durch Behandlung mit Aether leicht trennen. Wird das Ungelöste hernach, fein gepulvert, mit einer grossen Menge Aether gekocht, so scheidet sich beim Erkalten und Verdunsten desselben die Modification *B* in schiefen rhombischen Säulen aus, die bei 125° C. schmelzen und sich unverändert destilliren lassen.

Die in Aether lösliche Modification *A* entsteht auch, wenn man Dichlornaphtylchlorür (Modification *A*, auch Naphtalin selbst) unter Erhitzen bis zum Schmelzen mit Chlor behandelt, wobei Salzsäure entweicht. Das Product, welches dem Dichlornaphtylchlorür im hohen Grade gleicht, wird in mit etwas Alkohol versetztem Aether gelöst und mehrere Male aus einer solchen Mischung umkrystallisirt. Man erhält dann das Trichlornaphtylchlorür in sechsseitigen, meist etwas gelblich gefärbten Prismen mit Winkeln von 120°, die denen des Dichlornaphtylchlorürs ähnlich, jedoch viel schöner sind, sich auch vier- bis fünfmal weniger leicht in Aether lösen. In Alkohol, selbst kochendem, ist die Verbindung sehr wenig löslich; sie ist weich wie Wachs, schmilzt bei 106° C., und lässt sich unverändert sublimiren. — Chlor verwandelt sie bei längerer Einwirkung auf die erhitzte Substanz in Pentachlornaphtylchlorür. Warme rauchende Schwefelsäure löst sie zu Tetrachlornaphtyldithionsäure.

Als Laurent das flüssige Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff *X*, welches von dem flüssigen Chlornaphtylchlorür *X* (S. 529) derivirt, mit weingeistiger Kalilauge kochte (oder für sich destillirte), erhielt er

eine feste Substanz, welche, zur Entfernung des anhängenden Oels zwischen Papier gepresst und mit etwas Aether ausgekocht, dann aus einer grossen Menge heissen Aethers oder Steinöl umkrystallisirt, in farblosen, seideglänzenden und biegsamen Nadeln sich ausschied, die bei 170° C. schmolzen, in Alkohol und Aether wie auch in kaltem Steinöl sehr schwer, aber in siedendem Steinöl sich leicht lösten. Laurent bezeichnet sie als *E*-Modification des Trichlornaphtylchlorürs.

Pentachlornaphtylchlorür.

Sechsfach Chlornaphtalin; Chlornaphtalase (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_2Cl_6 = \left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_2\\Cl_5\end{Bmatrix}\right)Cl$. — Es entsteht, wenn man über stark erhitztes Dichlornaphtylchlorür *A* oder auch Chlornaphtylchlorür lange Zeit einen Strom von trocknem Chlorgas leitet, wobei viel Salzsäure entweicht. Das Product wird durch Behandlung mit Aether gereinigt, worin das Pentachlornaphtylchlorür zwar schwer löslich ist, aber doch noch in grösserer Menge sich löst, wie das gleichzeitig gebildete und damit gemengte Perchlornaphtylchlorür. Es krystallisirt daraus in sechsseitigen Prismen (mit Winkeln von 120°), welche weich wie Wachs sind, und sich ohne zu brechen nach allen Seiten hin biegen lassen. Es ist in Alkohol fast gar nicht, in Steinöl leicht löslich. Von Aether bedarf es etwa sein zwanzigfaches Gewicht zur Lösung. Es ist schmelzbar und lässt sich ohne Zersetzung destilliren, die geschmolzene Masse erstarrt wieder bei 143° C. Schwefelsäure löst davon auch in der Wärme nur wenig. Kochende Salpetersäure wirkt ebenfalls nur langsam ein, und verwandelt es allmälig in Perchloralizoylchlorür: $C_{20}Cl_5O_4Cl$.

Perchlornaphtylchlorür.

Achtfach Chlornaphtalin; Chlonaphtalise (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}Cl_8 = (C_{20}Cl_7)Cl$. — Dieser Körper bildet sich, wie angegeben, zugleich mit dem vorigen, und zwar in desto grösserer Menge, je länger man die Einwirkung des Chlors andauern lässt, besonders wenn man die Mitwirkung des directen Sonnenlichtes zu Hülfe nimmt. Nachdem aus dem Product das Pentachlornaphtylchlorür mittelst siedenden Aethers ausgezogen ist, löst man das zurückbleibende Perchlornaphtylchlorür in heissem Steinöl, woraus es in schwach gelblich gefärbten, leicht zerbrechlichen vierseitigen Prismen mit Winkeln von 112° 30′ und 67° 30′ krystallisirt. Es ist schmelzbar. Wird die geschmolzene Masse mit einem Glasstabe umgerührt und erschüttert, so wird sie schon bei 172° C. wieder fest; in der Ruhe krystallisirt sie erst bei 138° in Nadeln. Siedender Aether löst es nur in sehr geringer

Menge. Es lässt sich unverändert destilliren. Auch weingeistige Kali-lauge verändert es nicht.

Die den obigen analog zusammengesetzten Verbindungen, welche neben Chlor noch Brom enthalten, und theils durch Einwirkung von Brom auf die beschriebenen Naphtylchlorüre, theils aus den Naphtylbromüren durch Behandlung mit Chlor entstehen, werden wir weiter unten im Zusammenhange mit den Naphtylbromüren kennen lernen. Zunächst möge hier noch die Beschreibung der sauerstoffreichen Derivate einiger Naphtylchlorüre Platz finden, welche durch Behandlung dieser letzteren mit Salpetersäure entstehen, und oben an den betreffenden Stellen bereits erwähnt sind. Es kommen deren hier besonders vier in Betracht, die unter sich selbst im nahen Zusammenhange stehen, nämlich das Chloralizoylchlorür und die Chloralizoylsäure, ferner das Perchloralizoylchlorür und die Perchloralizoylsäure. Diese Verbindungen enthalten, wie im Naphtalin, noch zwanzig Atome Kohlenstoff, aber, wie man vielleicht annehmen darf, im Radical (abgesehen von der statthabenden Substitution des Wasserstoffs durch Chlor) zwei der sieben Wasserstoffatome des Naphtyls durch eben so viele Sauerstoffatome ersetzt. Dabei stehen das Chloralizoylchlorür und Perchloralizoylchlorür zu der Chloralizoylsäure und Perchloralizoylsäure in ähnlicher Relation, wie etwa das Acetoxylchlorid zur Acetoxylsäure, und das Trichlorazetoxylchlorid zur Trichloracetoxylsäure (Chloressigsäure), mit denen sie vielleicht sogar eine ganz ähnliche Constitution haben. Die nachstehenden Formeln mögen diese Beziehungen veranschaulichen:

Chloralizoylchlorür . . . $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_4Cl = \left(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2\right)C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$

Chloralizoylsäure . $HO \cdot C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_5 = HO \cdot \left(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2\right)C_2O_3$.

Perchloralizoylchlorür . . $C_{20}Cl_5O_4Cl = (C_{18}Cl_5O_2)C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$

Perchloralizoylsäure . $HO \cdot C_{20}Cl_5O_5 = HO \cdot (C_{18}Cl_5O_2)C_2O_3$.

Da wir passende Namen für diese vier Verbindungen nicht besitzen (auch die von Laurent gewählten: *Oxide de chloroxénaphtose*, *Acide chloranaphtisique* ff. sind wie sein ganzes Nomenclaturprincip unbequem und schwerfällig), so habe ich die obigen Namen gewählt, um damit die Beziehungen anzudeuten, in denen dieselben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sowohl, wie auch theilweise hinsichtlich der Eigenschaften zu dem Alizarin (Alizoylsäure) stehen. Dieser aus dem Krapp gewonnene rothe Farbstoff, eine schwache Säure, hat die Zusammensetzung: $HO \cdot C_{20}H_5O_5 = HO \cdot (C_{18}H_5O_2)C_2O_3$, und kann als die primäre Verbindung angesehen werden, aus welcher die Chloralizoylsäure sich durch Substitution eines Atoms Wasserstoff durch ein Atom Chlor ableitet, gleich wie

andererseits die Perchloralizoylsäure alle fünf Wasserstoffatome des Alizarins durch fünf Chloratome ausgetauscht enthält. Ich werde auf diese Beziehungen, namentlich auch in den Eigenschaften der correspondirenden Substanzen, weiter unten bei Beschreibung der Chloralizoylsäure ausführlicher zurückkommen.

Chloralizoylchlorür.

Oxychlornaphtalose; *Oxide de chloroxénaphtose* (Laurent). Zusammensetzung: $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_4Cl = \left(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2\right)C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$. — Es entsteht aus dem Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff durch so lange anhaltendes Kochen mit Salpetersäure, bis dasselbe beim Erkalten nicht mehr fest wird, sondern eine zähe Consistenz behält. Das von der sauren Flüssigkeit, welche Phtalsäure und Oxalsäure enthält, getrennte gelb gefärbte dickflüssige Oel scheidet auf Zusatz von wenig Aether ein gelbes Pulver aus. Nach Verlauf von ein bis zwei Tagen giesst man die ätherische Lösung davon ab, bringt den gelben pulverigen Rückstand auf ein Filter, wäscht mit kaltem Aether aus und löst in einer grossen Menge kochenden Alkohols. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Chloralizoylchlorür in Nadeln aus.

Seine Bildung aus dem Dichornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff geschieht durch Sauerstoffaufnahme unter Verlust von Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl\,.\,2HCl + 4O = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_4Cl + 3HCl.$$

Die gleichzeitig auftretende Phtalsäure, $C_{16}H_6O_8$, ist ein secundäres weiteres Zersetzungsproduct des Chloralizoylchlorürs.

Das Chloralizoylchlorür ist ein fester gelber, in Wasser unlöslicher Körper, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Es scheidet sich aus diesen heissen Lösungsmitteln beim Erkalten in Form kleiner knieförmig geknickter Kryställchen aus. Es lässt sich unverändert destilliren, wird von concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst. Anhaltendes Kochen mit Salpetersäure verwandelt es in Phtalsäure. Alkoholische Kalilauge färbt es augenblicklich carmoisinroth, und erzeugt damit chloralizoylsaures Kali nebst Chlorkalium. Auf nachherigen Zusatz von Wasser erhält man eine klare, rothgefärbte Lösung.

Chloralizoylsäure.

Chlornaphtalinsäure; Chlornaphtesinsäure; *Acide chloranaphtisique* (Laurent). — Zusammensetzung: $HO\,.\,C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_5$ $= HO\,.\left(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2\right)C_2O_3$. Wie zuvor bemerkt, entsteht diese Säure

durch Behandlung von Chloralizoylchlorid mit Kalilauge. Anstatt das die gereinigte Verbindung zu verwenden, benutzt man mit Vortheil den gelben Körper (ein Gemenge von Chloralizoylchlorid mit Chloralizoylsäure), welchen Aether aus der ölartigen Substanz abscheidet, die, wie S. 539 angegeben, durch Kochen von Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff mit Salpetersäure entsteht. Wird diese gelbe Substanz mit nicht zu schwacher alkoholischer Kalilauge gekocht, alsdann Wasser hinzugefügt und die alkoholische noch heisse Flüssigkeit mit einer Säure neutralisirt, so krystallisirt die Chloralizoylsäure nach und nach aus.

Dieselbe besitzt eine gelbe Farbe, ist geruchlos, in Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Alkohol und Aether schwer löslich. Sie schmilzt bei 200° C. und lässt sich unverändert destilliren. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung; starke Salpetersäure verwandelt sie bei anhaltendem Kochen in Phtalsäure, Salzsäure und wahrscheinlich Oxalsäure.

Sie bildet mit Basen sehr schön gelb, orangeroth bis carminroth gefärbte Salze. Dieselben sind meist unlöslich in Wasser, und auch das Kali- und Ammoniaksalz lösen sich darin nur sehr wenig.

Das chloralizoylsaure Kali, $KO . \left(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2\right)C_2O_3 + HO$ (bei 100° C. getrocknet), erhält man durch Auflösen der Säure in siedender etwas verdünnter wässeriger oder alkoholischer Kalilauge, woraus es sich beim Erkalten in carmoisinrothen Nadeln ausscheidet. — Das Ammoniaksalz ist dem Kalisalze ganz ähnlich.

Das Barytsalz, $BaO . \left(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2\right)C_2O_3$ (bei 100° C.), scheidet sich in goldgelben seideglänzenden Nadeln ab, wenn man die verdünnte siedende Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium versetzt und erkalten lässt.

Auf ähnliche Weise, durch doppelte Zersetzung, sind die nachfolgenden Verbindungen erhalten. Das Strontian- und Kalksalz krystallisiren in orangefarbenen Nadeln. — Alaunlösung fällt die Lösung des Kalisalzes orange, schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenoxydul braun, Kobaltchlorür carminroth; nach dem Trocknen ist der Niederschlag braun, nimmt aber beim Reiben wieder eine zinnoberrothe Farbe an. Das Cadmiumsalz ist zinnoberroth; unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag aus glänzenden Nadeln bestehend. Das Kupfersalz ist carminroth, krystallinisch, das Bleisalz orangeroth, das Quecksilberoxydsalz rothbraun, das Silbersalz ein gallertartiger blutrother Niederschlag, heiss gefällt krystallinisch und carminroth.

Die grosse Aehnlichkeit, welche, wie oben erwähnt, zwischen der Chloralizoylsäure und dem Alizarin hinsichtlich ihrer Zusammensetzung besteht, zeigt sich auch weiterhin in der fast gleichen und gleich intensiven Färbung ihrer Salze, so wie auch in dem gleichen Verhalten gegen Salpetersäure, welche die eine Verbindung wie die andere beim an-

haltenden Kochen in Phtalsäure und Oxalsäure verwandelt. Es ist dabei bemerkenswerth, dass die Phtalsäure bis jetzt nur aus Alizarin (zugleich auch aus dem ihm sehr nahe verwandten Purpurin, einem zwei Atome Kohlenstoff weniger enthaltenden Krappfarbstoff) und der Chloralizoylsäure, wie einigen wenigen anderen Derivaten des Naphtalins gewonnen ist.

Eine leicht in die Augen fallende Verschiedenheit zwischen dem Alizarin und der Chloralizoylsäure, welche noch mehrere andere im Gefolge hat, ist die, dass der Charakter der letzteren als Säure viel deutlicher sich ausspricht als bei dem Alizarin, wie schon daraus hervorgeht, dass jene zu gleichen Atomen sich mit Basen zu Salzen von einfacher Zusammensetzung vereinigt, während dieses mit denselben Basen in leicht und mehrfach variirenden Verhältnissen, ähnlich wie der Zucker und andere Körper von schwach sauren Eigenschaften, sich verbindet. Die von Strecker gemachte Beobachtung, dass die Chloralizoylsäure, nicht wie das Alizarin, mit Thonerde gebeiztes Zeug, noch für türkisch Roth geöltes und gebeiztes Garn färbt, erklärt derselbe ebenfalls daraus, dass die Chloralizoylsäure hierfür schon eine zu starke Säure sei. Dass der saure Charakter bei der Chloralizoylsäure deutlicher ausgeprägt ist, als beim Alizarin, hat unstreitig seinen Grund darin, dass dieselbe eins von den fünf Wasserstoffatomen im Radical des Alizarins durch ein Atom Chlor substituirt enthält. Es ist eine allgemeine Erfahrung, wovon wir auch schon früher bei den Substitutionsproducten der Phenylsäure (S. 406 ff.) einen Fall kennen gelernt haben, dass der elektro-negative Charakter des Chlors, Broms, der Untersalpetersäure ff., da wo dieselben in schwachen Säuren ein oder mehrere Wasserstoffatome substituiren, in den Substitutionsproducten dadurch sich bemerkbar macht, dass diese letzteren stärkere saure Eigenschaften besitzen, als die primäre Verbindung, von der sie deriviren, so wie auch umgekehrt die Basicität organischer Ammoniake an Stärke verliert, wenn in denselben Wasserstoffatome gegen Chloratome ausgetauscht werden.

Der vermuthete Zusammenhang zwischen der Chloralizoylsäure und dem Alizarin würde erwiesen sein, sobald es gelänge, die eine Verbindung in die andere überzuführen. Wolff und Strecker (Annalen der Chemie Bd. 75, S. 17) haben versucht, aus der Chloralizoylsäure durch Behandlung des Kalisalzes in wässeriger Lösung mit Kaliumamalgam, so wie auch durch Elektrolyse desselben Alizarin zu gewinnen; jedoch ohne Erfolg. In beiden Fällen erzeugte zwar der im *status nascens* befindliche Wasserstoff aus der Chloralizoylsäure Chlorwasserstoff, allein die Zersetzung ging weiter, und Alizarin konnte im Verlauf der Umwandlung zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden. Andererseits ist das Product, welches man durch Einleiten von Chlor in Wasser erhält, worin sich Alizarin suspendirt befindet, keine Chloralizoylsäure. Jenes verwandelt sich vielmehr in eine gelbe Substanz, die sich in Kalilauge mit geringer Färbung der Flüssigkeit löst. Dieser Versuch verdient wieder-

holt zu werden. Vielleicht erhält man ein günstiges Resultat, wenn die Einwirkung des Chlors früher unterbrochen wird.

Perchloralizoylchlorür.

Oxychlornaphtalis; Oxide de chloroxénaphtalise (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}Cl_5O_4Cl = (C_{18}Cl_5O_2)C_2\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}$. — Das Perchloralizoylchlorür entsteht auf dieselbe Weise aus dem Pentachlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, wie das einfache Chloralizoylchlorür aus dem Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff. Indessen wirkt die Salpetersäure auf das Pentachlornaphtylchlorür nur sehr schwer ein. Es bedarf drei bis vier Tage lang fortgesetztes Kochen mit der Säure, um etwa zehn Gramme zu zersetzen. Es verwandelt sich dabei in eine gelbe harzartige Materie, die sich auf Zusatz von etwas Wasser zu der heissen sauren Flüssigkeit gut absondert. Dieselbe wird zerkleinert und mit Aether digerirt, welcher eine ölartige Substanz auszieht. Der ungelöste Rückstand ist ein Gemenge zweier krystallinischer Körper, einer in goldglänzenden Blättchen krystallisirenden Substanz, das Perchloralizoylchlorür, und einer zweiten, welche in orangefarbenen Körnern sich absetzt, die sich beide schwer von einander trennen lassen. Nach Laurent gelingt dies noch am besten mittelst siedenden Steinöls, welches beide löst und beim Abkühlen schon wenige Grade unterhalb des Siedepunktes zuerst die goldglänzenden Blättchen fallen lässt. Sobald man ein wenig später mittelst einer Loupe wahrnimmt, dass sich orangefarbene Körner auf der Gefässwand ablagern, giesst man die noch warme Flüssigkeit ab, löst die gelben Blättchen aufs Neue in siedendem Steinöl, lässt abermals bis zu dem bezeichneten Punkte abkühlen, und wiederholt dies, bis man mit der Loupe von der orangefarbenen Flüssigkeit nichts mehr entdeckt. Welche Zusammensetzung die letztere hat, ist nicht untersucht, doch glaubt Laurent gefunden zu haben, dass sie durch längeres und öfteres Kochen mit Steinöl unter Bräunung desselben allmälig zersetzt wird, ein Umstand, welcher die Trennung von dem Perchloralizoylchlorür sehr erleichtert.

Das so gereinigte Perchloralizoylchlorür ist in Wasser und Alkohol unlöslich, und auch siedender Aether löst nur wenig davon. Das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten in leichten goldgelben, stark glänzenden Blättchen ab. In kochendem Steinöl löst es sich leicht. Starke Salpetersäure verändert es beim anhaltenden Kochen und verwandelt es wahrscheinlich in Trichlorphtalsäure. Kalilauge und Ammoniak verwandeln es in Perchloralizoylsäure.

Perchloralizoylsäure.

Chloroxenaphtalesinsäure (Laurent). — Zusammensetzung: $HO \cdot C_{20}Cl_5O_5 = HO \cdot (C_{18}Cl_5O_2)C_2O_2$. — Wird die

vorige Verbindung mit Kalilauge übergossen, so verwandelt sie sich augenblicklich in eine sehr schön carminrothe Substanz, perchloralizoylsaures Kali. Ammoniak bewirkt die nämliche Veränderung, nur weniger rasch. Beim nachherigen Uebergiessen jener rothen Substanz mit einer Säure nimmt sie sogleich wieder eine gelbe Farbe an. Dieser gelbe Körper ist die Perchloralizoylsäure, welche sich von dem im Aussehen ähnlichen Perchloralizoylchlorür schon durch ihre Leichtlöslichkeit in Aether unterscheidet. Um sie zu reinigen, lässt man sie aus heissem Aether krystallisiren, löst die abgesetzte krystallinische Masse in heissem Alkohol, und versetzt diese Lösung mit alkoholischer Kaliflüssigkeit. Das sogleich in carminrothen Nadeln sich ausscheidende Kalisalz wäscht man auf einem Filter aus, entzieht ihm aufs Neue durch eine Säure das Kali, und lässt das Ungelöste aus heissem Alkohol oder Aether krystallisiren. Die so gereinigte Säure bildet mit Kali und Ammoniak carminrothe Salze, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, und sich auch in heissem Wasser nur wenig zu lösen scheinen. Um sie rein zu erhalten, muss man die siedende alkoholische Lösung der Säure mit dem Alkali neutralisiren, worauf sie sogleich in krystallinischem Zustande niederfallen.

Naphtylbromüre.

Die durch Einwirkung von Brom auf Naphtalin entstehenden Abkömmlinge des letzteren sind weniger zahlreich als die Chlornaphtylverbindungen. Unter anderen sind dem Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff, Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff und Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff correspondirende Bromverbindungen noch nicht dargestellt. Uebergiesst man Naphtalin mit Brom, so findet nicht wie zwischen Chlor und Naphtalin eine directe Vereinigung Statt, sondern Bromwasserstoff wird sogleich in reichlicher Menge frei, gleichviel ob Brom oder Naphtalin im Ueberschuss angewandt werden.

Naphtylbromür.

Bronaphtase (Laurent). — Zusammensetzung: $(C_{20}H_7)Br$. — Das Naphtylbromür ist das erste Product der Einwirkung von Brom auf Naphtalin, jedoch ist es schwierig rein darzustellen, weil bei nicht hinreichendem Zusatz von Brom dem Product unverändertes Naphtalin beigemengt bleibt, bei Ueberschuss desselben leicht Bromnaphtylbromür entsteht, und beide nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Aether zeigen. Am besten wiegt man auf 1 Aeq. Naphtalin 2 Aeq. Brom ab, und fügt letzteres jenem tropfenweise zu. Es erfolgt sogleich eine lebhafte Einwirkung, und das Naphtalin verwandelt sich unter Entbindung von Bromwasserstoffdämpfen in ein farbloses flüchtiges Oel, welches hauptsächlich aus Naphtylbromür besteht. Zur weiteren Reini-

gung wird es mit Wasser und verdünnter Kalilauge abwechselnd gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet.

Dieses Naphtylbromür lässt sich unverändert destilliren, und erleidet auch beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge keine Veränderung. Brom so wie Chlor entziehen ihm Wasserstoff unter Bildung weiterer Substitutionsproducte, letzteres verwandelt es in Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff. — Von rauchender Schwefelsäure wird es gelöst und verbindet sich damit zu Bromnaphtyldithionsäure.

Bromnaphtylbromür.

Dibromnaphtalin; *Bronaphtèse* (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_6Br_2 = C_{10}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}Br$.

Diese feste krystallinische Verbindung erhält man leicht, wenn man zu Naphtalin so lange Brom hinzufügt, bis das zuerst entstehende flüssige Product, das Naphtylbromür, in einen festen Körper umgewandelt ist. Letzterer, das Bromnaphtylbromür, wird durch Auflösen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es schiesst daraus in langen farblosen Nadeln an, die bei 59° C. schmelzen. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, unverändert destillirbar, und auch durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht zu zerlegen. — Chlor und Brom erzeugen daraus leicht weitere Substitutionsproducte. — Rauchende Schwefelsäure löst es unter Bildung von Dibromnaphtyldithionsäure. — Durch Kochen mit Salpetersäure wird es langsam gelöst. Wasser fällt hernach aus dieser Lösung ein dickflüssiges Oel, welches später erstarrt. Wird diese Masse wiederholt aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt, so erhält man Dinitronaphtylbromür, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}Br$, in gelben Krystallen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether auflöslich. Beim raschen Erhitzen in einer Röhre entzündet es sich.

Dibromnaphtylbromür.

Bronaphtise (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_5Br_3 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}Br$. Diese Substanz bildet sich nach Laurent zugleich mit Bromnaphtylbromür durch Destillation des von ihm Bronaphtinbromür genannten Körpers, dessen abnorme Zusammensetzung $C_{40}H_{11}Br_7$ einem Gemenge oder einer Verbindung zweier Atome von Tribromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff und Tetrabromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff entspricht. Wird dieser Körper, dessen weiter unten noch Er-

hnung geschieht, für sich erhitzt, so wird Brom entbunden, und in der torte bleibt eine krystallinische Substanz, ein Gemenge von Brom- htylbromür und Dibromnaphtylbromür, zurück. Wird dies Gemenge Aether gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlas- , so scheidet sich zuerst Dibromnaphtylbromür in farblosen kleinen tten Nadeln aus; später krystallisirt das Bromnaphtylbromür in noch eren Nadeln.

Das durch fractionirte Krystallisation so gewonnene Dibromnaphtyl- mür ist in Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr wenig löslich, es milzt bei 60° C. Beim Erkalten schiesst es wieder in strahlenförmigen leln an.

ibromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff und Tribrom- naphtylbromür-Bromwasserstoff.

Bromure de bronaphtèse und *Sousbromure de bronaphtise* (Laurent).

Zusammensetzung: $C_{20}H_6Br_6 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}Br \cdot 2\,HBr$ und $H_5Br_5 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}Br \cdot HBr$. — Uebergiesst man Naphtalin oder er Bromnaphtylbromür mit überschüssigem Brom, so scheidet sich schon nach wenigen Stunden ein weisses krystallinisches Pulver aus, ches durch Waschen mit Aether gereinigt wird. Dasselbe besteht ge- nlich aus reinem Tribromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff, welches siedendem Aether, worin es nur sehr wenig löslich ist, beim freiwilli- Verdunsten in mikroskopisch kleinen rhombischen Tafeln sich ab- t. Der trocknen Destillation unterworfen, wird es leicht zersetzt in mwasserstoff, dem ein wenig Brom beigemengt ist, und Tribromnaph- romür. Siedende alkoholische Kalilauge zerlegt es auffallender Weise r schwer.

Zuweilen enthält das weisse krystallinische Pulver, welches sich, wie hin bemerkt, aus einer Mischung von Bromnaphtylbromür und Brom etzt, neben der oben beschriebenen Verbindung noch einen zweiten, 1 At. Bromwasserstoff ärmeren Körper, das Tribromnaphtylbromür- mwasserstoff, beigemengt, welches in heissem Aether viel löslicher ist jenes, und daher von diesem Lösungsmittel zuerst ausgezogen wird. scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten desselben in weissen, aus kroskopischen Nadeln bestehenden Flocken aus. Beim Erhitzen giebt ebenfalls Bromwasserstoff nebst etwas freiem Brom aus, und eine kry- llinische, in Aether sehr wenig lösliche Substanz von nicht ermittelter sammensetzung destillirt über.

Tribromnaphtylbromür.

Bronaphtose (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_4Br_4 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}Br$. — Wird Tribromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff in einer Retorte erhitzt, so entweicht Bromwasserstoff nebst etwas Brom, und in die Vorlage geht eine weisse Substanz über, welche das Tribromnaphtylbromür mit einem anderen Körper gemengt enthält. Um dasselbe von letzterem zu trennen, schmilzt man das Ganze, nachdem es mit Aether gewaschen ist, mit neuem Aether in einer Röhre von starkem Glas ein und erhitzt im Wasserbade bis 100° C. Nach dem Erkalten findet man darin das Tribromnaphtylbromür in kleinen kurzen glänzenden Prismen krystallisirt, denen sehr feine Nadeln der anderen Substanz beigemengt sind. Nach Laurent soll man beide durch Bewegen der Masse auf einem Blatt Papier und Darüberhinblasen sehr leicht trennen können. (Diese Angabe ist etwas undeutlich.)

Das Tribromnaphtylbromür krystallisirt in geschobenen vierseitigen Prismen, ganz ähnlich denen des Trichlornaphtylchlorürs; es ist in Alkohol und Aether sehr wenig löslich und lässt sich unverändert destilliren. — Die in zarten Nadeln krystallisirende beigemengte Substanz hält Laurent für eine isomerische Modification des Tribromnaphtylbromürs.

Tetrabromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff.

Bromure de bronaphtise (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_5Br_7 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_4\end{matrix}\right\}Br \cdot 2\,HBr$. — Uebergiesst man Bromnaphtylbromür mit einem Ueberschuss von Brom, und setzt das Gemenge dem directen Sonnenlichte aus, so setzt sich nach Verlauf von ein bis zwei Tagen eine Schicht von Krystallen ab, welche bald ganz aus Bromnaphtinbromür (die S. 544 unter Dibromnaphtylbromür erwähnte, von Laurent so genannte Doppelverbindung) bestehen, bald ein Gemenge derselben mit Tetrabromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff sind. Um beide zu trennen, wird die Krystallmasse, nachdem man sie durch wiederholtes Waschen mit Aether gereinigt hat, gepulvert, dann in einer sehr grossen Menge kochenden Aethers gelöst, und die Lösung einer sehr langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Krystalle der beiden in verschiedenen Formen anschiessenden Verbindungen lassen sich dann mechanisch von einander trennen. Jene Doppelverbindung krystallisirt in geraden rhombischen Prismen, das Tetrabromnaphtylbromür-Dibromwasserstoff in schiefen rhombischen Tafeln.

Letzteres ist in Aether sehr wenig löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Freiwerden von Brom und Bildung eines nicht näher untersuchten Körpers.

Chlorbromnaphtylverbindungen.

Durch Einwirkung von Brom auf die Naphtylchlorüre oder auch von Chlor auf die Naphtylbromüre entstehen neue Verbindungen, welche, so weit sie sich als einfache Abkömmlinge des Naphtalins darstellen und eine den obigen Naphtylchlorüren und -Bromüren analoge Zusammensetzung haben, im Nachfolgenden beschrieben werden sollen. Bei vielen der chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducte des Naphtalins bleibt es ungewiss, welche Stelle die zu einem Naphtylbromüre hinzutretenden Chloratome und umgekehrt einnehmen. Wenn z. B. aus dem Bromnaphtylbromür, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}Br$, durch Einwirkung von Chlor eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{20}H_6(Br_2Cl_4)$ hervorgeht, welche augenscheinlich dem Trichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, $C_{20}H_6Cl_6$, d. i. $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}Cl.2HCl$, correspondirt, so kann man, da entscheidende Versuche darüber nicht vorliegen, im Zweifel sein, welche der folgenden Formeln ihre wirkliche rationelle Zusammensetzung ausdrückt:

$$C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}Cl.2HBr \text{ oder}$$

$$C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\\Cl\end{matrix}\right\}Cl.2HCl \text{ oder}$$

$$C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}Br.2HCl.$$

Ich halte die letztere Formel für die wahrscheinlichere, und zwar eshalb, weil zu vermuthen ist, dass das eben durch seine Verwandtschaft um Wasserstoff (auf das Bromnaphtylbromür und ähnliche Verbindungen) substituirend wirkende Chlor an der Stelle im Radical eintritt, wo den Wasserstoff eliminirt hat, und weil andererseits kein Grund vorliegt, anzunehmen, der durch Chlor dem Radical entzogene Wasserstoff gehe von em Chlor auf das Brom über, wodurch dann etwa eine nach der ersteren ormel zusammengesetzte Bromwasserstoff-Verbindung entstehen würde. gleichem Sinne habe ich auch die Einwirkung des Broms auf die Naphtylchlorüre interpretiren zu dürfen geglaubt. Man wird hierin die Erklärung finden, weshalb ich die rationelle Zusammensetzung der folgenden chlor- und bromhaltigen Verbindungen gerade so und nicht anders ufgefasst habe, wie nämlich die gewählten Namen und die beigefügten ormeln aussprechen.

Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff.

Souschlorure de bronaphtase (Laurent). — Zusammensetzung $C_{20}H_7BrCl_2 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Br.HCl$. — Leitet man Chlorgas in Naphtylbromür, so beginnt dasselbe alsbald sich zu verdicken und scheidet hernach eine krystallinische Substanz aus. Fügt man darauf ein wenig Aether hinzu, um die Masse flüssiger zu machen, und lässt das Ganze 24 Stunden stehen, so gelingt es leicht, das Krystallpulver von der darüber stehenden Flüssigkeit durch Decantation zu trennen. Wird alsdann dies Krystallpulver, nachdem es mit kaltem Aether gewaschen ist, in einer grossen Menge kochenden Aethers gelöst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt das reine Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff in kleinen rhomboidalen Tafeln aus, welche denen des analog zusammengesetzten Chlornaphtylchlorür-Chlorwasserstoffs sehr ähnlich sind. — Enthielt das verwendete Naphtylbromür etwas Bromnaphtylbromür, so finden sich jenen Krystallen noch längliche Prismen von Dichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff beigemengt, die sich indess mechanisch leicht trennen lassen. Laurent bemerkt ausserdem, dass bei Weitem nicht alles Naphtylbromür durch Chlor in festes Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff übergeführt wird. Die Krystalle sind farblos, schmelzen bei 165° C. Durch trockne Destillation erleiden sie eine Zersetzung unter Freiwerden von Brom und sauren Dämpfen.

Bromnaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff.

Bichlorobromure de naphtaline (Laurent). — Zusammensetzung $C_{20}H_8Cl_2Br = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}Cl.2HCl$. — Diese Verbindung bildet sich aus der β-Modification des Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs (s. S. 5[illegible]), wenn man letzteres mit Brom übergiesst und in einer gut verschlossenen Flasche achtundvierzig Stunden in Berührung lässt. Dem Producte wird alsdann durch Waschen mit lauwarmem Alkohol das freie Brom, so wie unverändert gebliebenes Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff entzogen, worauf man das Ungelöste in kochendem Aether löst. Während des Erkaltens und nachheriger freiwilliger Verdunstung krystallisirt die neue Verbindung in farblosen geschobenen Prismen mit rhombischer Basis aus. Sie ist isomorph mit dem Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff, löst sich in Aether leichter als die α-Modification der letztgenannten Verbindung, aber weniger als die β-Modification. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wie durch trockne Destillation erleidet sie Zersetzung.

Chlorbromnaphtylchlorür.

Chlorébronaphtise (Laurent). — Zusammensetzung: $H_5Cl_2Br = C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\Cl\\Br\end{Bmatrix}Cl$. — Diese Verbindung entsteht, wenn man ge Gramme Chlornaphtylchlorür (Modification *A D*) in einer unvoll- ımen zu verschliessenden Glasflasche mit Brom in geringem Ueber- ıss übergiesst und ein bis zwei Tage sich überlässt. Man fügt dann lem Product einige Tropfen Alkohol und Ammoniak, um das über- issige Brom zu entfernen, und löst den Rückstand in kochendem Alko- auf. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das gebildete Chlor- mnaphtylchlorür in farblosen feinen Nadeln aus, während unverändert liebenes Chlornaphtylchlorür gelöst bleibt.

Jenes ist in Alkohol ziemlich, in Aether sehr leicht löslich, und cht sehr dem Dichlornaphtylchlorür (*A*-Modification). Wie dieses es Wachsconsistenz, schmilzt bei ohngefähr 80° C., lässt sich unver- ert destilliren, und wird auch durch Kochen mit alkoholischer Kali- ge nicht zersetzt.

Dichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff.

Chlorure de bronahptèse (Laurent). — Zusammensetzung: $H_4Cl_4Br_2 = C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{Bmatrix}Br.2HCl$. — Leitet man einen Strom von orgas über geschmolzenes Bromnaphtylbromür, so bildet sich ein sehr flüssiges Oel, welches, durch ein paar Tropfen Aether dünnflüssiger macht, das gebildete Dichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff als rstallpulver fallen lässt. Die davon abgegossene ölartige Flüssigkeit d, nachdem man den Aether abgedunstet hat, durch ferneres Einlei- von Chlor, in Trichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff (s. d.) wandelt.

Wird jenes Krystallpulver in viel kochendem Aether gelöst, so schei- sich die reine Verbindung beim Erkalten und Verdunsten in farblosen iefen rhombischen Säulen aus, die an den Enden zugespitzt sind. Sie milzt bei 155° C., ist in Alkohol und Aether sehr wenig löslich. rch Destillation wird sie in Brom, Chlor- und Bromwasserstoff und Gemenge von Dichlorbromnaphtylchlorür und Dichlornaphtylchlorür setzt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht daraus ein ht näher bestimmter, in Aether ziemlich löslicher fester Körper, wel- r in sehr feinen Nadeln krystallisirt, — vielleicht Dichlorbromnaph- bromür.

Dichlorbromnaphtylbromür.

Bromèchlonaphtose (Laurent). — Zusammensetzung:

$C_{20}H_4Br_2Cl_2 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}Br.$ — Es ist vorhin angegeben, dass beim E
leiten von Chlor in geschmolzenes Bromnaphtylbromür ein dickflüs
Oel entsteht, woraus sich auf Zusatz von Aether die vorhergehende V
bindung krystallinisch abscheidet. Wird die davon abgegossene F
keit durch Erwärmen vom Aether befreit und aufs Neue unter Erwärm
mit Chlor behandelt, dann das flüssige Product wieder mit Aether
setzt, und das von der sich hierbei wiederum abscheidenden Kry
masse abgegossene Oel noch ein Mal der Einwirkung des Chlors a
setzt, zuletzt unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, so erhält ma
flüssiges Product, welches, nach Abscheidung der gelösten festen V
bindung mittelst Aethers wie oben, beim Kochen mit alkoholischer K
lösung sich in eine feste Substanz verwandelt, ein Gemenge ein
Aether sehr leicht löslichen und einer darin fast unlöslichen Verbind
Die letztere ist das Dichlorbromnaphtylbromür, erstere, welche Laur
Bromèchlonaphtose nennt, hat eine solche Zusammensetzung, dass
sie als eine Verbindung von Dichlorbromnaphtylbromür mit Dichlorbr
naphtylchlorür, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}Br + C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}Cl$, betrachten kann.

Jene Entstehung des Dichlorbromnaphtylbromürs lässt vermuth
dass die wiederholt fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf Bromnapht
bromür und auf die daraus entstehenden flüssigen Producte vorzugsw
die Bildung von Dichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff zur F
hat, welches theils auskrystallisirt, theils jedesmal auch in der M
lauge enthalten ist, und welches dann beim Kochen mit alkoholisch
Kalilauge sich in Chlorkalium, Wasser und Dichlorbromnaphtylbro
verwandelt.

Die Schwerlöslichkeit des letzteren in Aether macht seine Rein
leicht. Man löst es schliesslich in einer grossen Menge kochenden Aeth
auf, und lässt freiwillig verdunsten, wobei es in farblosen, dünnen, la
schiefen rhombischen Säulen anschiesst. Es ist auch in siedendem A
kohol nur wenig löslich, schmilzt bei 166° C., lässt sich unzersetzt des
liren, und wird auch durch Kochen mit Kaliflüssigkeit nicht weiter v
ändert.

Die vorhin erwähnte Doppelverbindung von Dichlorbromnaph
bromür mit Dichlorbromnaphtylchlorür krystallisirt aus Aether, wor
leicht löslich ist, in sechsseitigen dünnen Prismen mit Winkeln von 1
ist weich wie Wachs, in Alkohol wenig löslich, schmilzt bei 115° C. u
lässt sich unverändert destilliren.

Mit dem Dichlorbromnaphtylbromür gleich zusammengesetzt, aber wahrscheinlich eine andere Substanz, ist die von Laurent Chlorébronaphtose genannte Verbindung, deren Entstehung vermuthen lässt, dass sie nach der rationellen Formel $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\Br_2\end{matrix}\right\}Cl$ zusammengesetzt ist. Sie würde demgemäss Chlordibromnaphtylchlorür zu nennen sein:

Dichlorbromnaphtylbromür . . . . $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}Br$,

Chlordibromnaphtylchlorür . . . . $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\Br_2\end{matrix}\right\}Cl$.

Das Chlordibromnaphtylchlorür entsteht aus dem Chlornaphtylchlorür (Modification *F*), wenn man es mit Brom übergiesst. Es löst sich darin unter Bildung von Bromwasserstoffgas; nach einigen Minuten wird die Flüssigkeit wieder fest und zu einer Masse feiner Nadeln. Man wäscht dieselben mit kaltem Aether, und löst sie dann in einer grossen Menge heissen Aethers auf. Bei sehr langsamer freiwilliger Verdunstung scheidet sich dann das Chlordibromnaphtylchlorür in kleinen glänzenden und durchsichtigen Prismen ab, deren Form der des Dichlorbromnaphtylbromürs sehr nahe kommt. Es schmilzt bei ohngefähr 170° C., ist in Aether und Alkohol sehr wenig löslich, und lässt sich unverändert destilliren.

Dichlorbromnaphtylchlorür.

Chloribronaphtose und *Bromachlonaphtose* (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_4Cl_3Br = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}Cl$. — Laurent hat drei hieher gehörige Verbindungen von gleicher Zusammensetzung unterschieden, welche auf verschiedene Weise entstehen.

Dichlornaphtylchlorür (Modification *A*) löst sich in Brom unverändert auf; wird aber diese Lösung mehrere Tage lang den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, so entweicht Bromwasserstoff unter Bildung von Dichlorbromnaphtylchlorür (Laurent's Chloribronaphtose), welches sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwach alkoholisirtem Aether leicht reinigen lässt. Es krystallisirt in sechsseitigen farblosen Prismen, welche einen Winkel von 117° 30′ und zwei von 125° haben. Es ist weich wie Wachs, schmilzt jedoch erst bei einer viel höheren Temperatur als dieses. Die geschmolzene Masse erstarrt bei ohngefähr 100° C. Es lässt sich unverändert destilliren.

Dieser Verbindung in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, vielleicht damit identisch, ist die von Laurent Bromachlonaphtose *A* genannte, gleich zusammengesetzte Substanz, welche man aus dem bei der Einwir-

kung von Chlor auf geschmolzenes Bromnaphtylbromür erhaltenen, in flüssigem Oel gewinnt, nachdem man daraus das aufgelöste feste Di-chlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff (s. d. S. 549) durch Zus[illegible] von wenig Aether sich hat abscheiden lassen. Die von diesen Kryst[illegible] abgegossene ölige Flüssigkeit verwandelt sich beim Kochen mit alk[illegible]lischer Kalilauge in festes Dichlorbromnaphtylchlorür *A*, welches [illegible] durch öfteres Umkrystallisiren aus alkoholisirtem Aether reinigt. [illegible] krystallisirt daraus in sechsseitigen Prismen mit vier Winkeln von 1[illegible] 30′ und zwei Winkeln von 119°, ist weich wie Wachs, in Aether [illegible] in Alkohol kaum löslich. Geschmolzen erstarrt es wieder bei 11[illegible]. Die Krystalle gleichen nach Laurent sehr denen des analog zusammen-gesetzten Trichlornaphtylchlorürs (*A*-Modification), sind jedoch viel [illegible]ner und regelmässiger. Es lässt sich unverändert destilliren.

Da dieser Körper aus dem Bromnaphtylbromür entsteht, so [illegible] das Chlor bei seiner Einwirkung auf jenes nicht bloss zwei Atome Wasser-stoff, sondern auch noch eins der beiden vorhandenen Bromatome [illegible]scheiden und ersetzen. Laurent giebt an, dass bei obiger Einwirkung des Chlors auf Bromnaphtylbromür die Masse anfangs eine Zeit lang von dem directen Sonnenlichte beschienen gewesen sei, wodurch vielleicht die ungewöhnliche tiefer eingreifende Veränderung zu erklären ist.

Als *B*-Modification der nämlichen Substanz unterscheidet Laurent den Körper, welcher beim Erhitzen des Dichlornaphtylbromür-Dichlor-wasserstoffs unter Freiwerden von Brom, Chlor- und Bromwasserstoffsäure mit Dichlornaphtylchlorür gemengt, in die Vorlage übergeht. Die Zer-setzung ist hier offenbar complicirter Art, und es bleibt unentschieden, ob der neue Körper als Dichlorbromnaphtylchlorür oder Trichlornaph-tylbromür, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}Br$, anzusehen ist. Mittelst kalten Aethers, welcher das beigemengte Dichlornaphtylchlorür viel besser löst, kann man ihn leicht davon trennen. Kocht man das zurückbleibende weisse Pulver mit einer grossen Menge kochenden Aethers und lässt die Lösung frei-willig verdunsten, so erhält man die Verbindung in zwar kleinen, aber vollkommen deutlichen glänzenden Krystallen, schiefe Prismen mit rhom-bischer Basis. Wie in Aether ist sie auch in kochendem Alkohol [illegible] sehr wenig löslich.

Chlordibromnaphtylchlorür-Dibromwasserstoff.

Bromure de chlonaphtèse (Laurent). — Zusammensetzung:

$$C_{20}H_6Cl_2Br_4 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\Br_2\end{matrix}\right\}Cl \,.\, 2\,HBr.$$

— Es ist ein Product der Ein-wirkung von Brom auf Chlornaphtylchlorür (*C*-Modification). Da sich bei Anwendung von überschüssigem Brom daraus mehrere (nach Laurent wenigstens fünf verschiedene) Verbindungen erzeugen, die sich

schwer trennen lassen, so muss man, um das Chlordibromnaphtylchlorür-Dibromwasserstoff zu gewinnen, jenes Chlornaphtylchlorür mit weniger Brom versetzen als eigentlich nöthig ist (weniger als vier Atome des letzteren auf ein Atom des ersteren). Das Chlornaphtylchlorür löst sich sogleich in dem Brom, aber nach einigen Stunden setzt sich wieder ein fester pulverförmiger Körper oder eine krystallinische Kruste ab, ohne dass Bromwasserstoff frei wird. Man wäscht die ausgeschiedene feste Substanz mit Aether, welcher unverändertes Chlornaphtylchlorür daraus auflöst, und erhitzt das Ungelöste mit Aether in einem hermetisch verschlossenen Glasrohr auf 100° C. Beim Erkalten scheidet sich dann obige Verbindung in farblosen, sehr unregelmässigen schiefen rhombischen Prismen ab. Sie ist in Aether nur sehr wenig löslich, schmilzt schon unter 100° C., wobei sie sich mehr und mehr roth färbt und Brom ausgiebt. Durch weiteres Erhitzen verliert sie alles Brom und verwandelt sich wieder in Chlornaphtylchlorür. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird sie nur langsam und unvollkommen zerlegt.

Tribromnaphtylchlorür-Dibromwasserstoff.

Bromure de chlorabronaphtèse (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_6ClBr_5 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}Cl.2HBr$. — Es entsteht, wenn man Naphtylchlorür mit überschüssigem Brom übergiesst, welches sogleich ein Aufkochen der Flüssigkeit bewirkt, in Folge von gebildetem Bromwasserstoff secundären Ursprungs. Aus dieser Mischung scheidet sich nach einiger Zeit obige Verbindung in Krystallen ab, die man durch Auflösen in einer sehr grossen Menge kochenden Aethers reinigt. Beim Erkalten dieser Lösung erhält man sie in kleinen farblosen, sehr glänzenden schiefen Prismen krystallisirt. Schon unter dem Schmelzpunkte, welcher bei 110° C. liegt, färbt sie sich roth unter Ausgabe von Brom und Bromwasserstoff.

Trichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoff.

Chlorure de bromèchlonaphtise (Laurent). — Zusammensetzung:

$$C_{20}H_5Cl_5Br_2 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\\Br\end{matrix}\right\}Br.2HCl.$$

— Diese Verbindung ist als weiteres Substitutionsproduct des Dichlorbromnaphtylbromür-Dichlorwasserstoffs zu betrachten. Sie entsteht, wenn man die ölartige Mutterlauge, woraus letzteres (vgl. S. 549) sich abgesetzt hat, in der Wärme anhaltend mit Chlor behandelt, und scheidet sich dann nach Zusatz von ein wenig Aether bei längerem Kochen krystallinisch aus. Sie krystallisirt aus kochendem Aether in schiefen Prismen, ist in Aether nur sehr wenig löslich, schmilzt bei 150° C., und zerlegt sich beim Erhitzen unter Ausgabe

von Brom und Chlorwasserstoff in drei verschiedene Producte. Kochende alkoholische Kalilauge verwandelt sie in Trichlorbromnaphtylbromür.

Trichlorbromnaphtylbromür.

Bromèchlonaphtuse (Laurent).

Zusammensetzung: $C_{20}H_3Cl_3Br_2 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\\Br\end{matrix}\right\}Br$. — Wird die vorige Verbindung in fein gepulvertem Zustande mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so erhält man das Trichlorbromnaphtylbromür als weisses Pulver, welches, in einer grossen Menge kochenden Aethers gelöst, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in sehr glänzenden kleinen schiefen Prismen krystallisirt. Es löst sich wenig in Aether, mehr in kochendem Steinöl. Nach dem Schmelzen nimmt es bei 165° bis 168° C. wieder feste Form an. Es lässt sich unverändert destilliren.

Nach Laurent existirt eine isomere Verbindung, welche er Chlorbronaphtuse nennt; dieselbe entsteht, wenn man Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff mit Brom einige Wochen lang der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen aussetzt. Das Product wird durch Waschen mit Aether gereinigt, und das zurückbleibende weisse Pulver in viel siedendem Aether gelöst, woraus es beim Erkalten in rechtwinkligen Prismen krystallisirt. Es ist unverändert destillirbar.

Seine Bildungsweise lässt vermuthen, dass es nicht, wie Laurent angiebt, 3 At. Chlor und 2 At. Brom, sondern umgekehrt 3 At. Brom und 2 At. Chlor enthält, und dass es demnach Chlortribromnaphtylchlorür, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\Br_3\end{matrix}\right\}Cl$, ist:

$$C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Cl.2HCl + 6Br = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\Br_3\end{matrix}\right\}Cl + 2HCl + 3HBr.$$

Naphtylnitrür.

Syn. Nitronaphtalin; *Nitronaphtalase*, *Ninaphtase* (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_7NO_4$. — Durch Behandlung des Naphtalins mit Salpetersäure erhält man je nach den Umständen verschiedene Verbindungen, deren drei sich als einfache Substitutionsproducte desselben darstellen, nämlich das Naphtylnitrür (Nitronaphtalin), Nitronaphtylnitrür (Dinitronaphtalin) und Dinitronaphtylnitrür (Trinitronaphtalin). Diese drei Körper besitzen unter sich grosse Aehnlichkeit, und sind, wo sie gemengt vorkommen, schwer von einander zu trennen. Am besten ist das Naphtylnitrür bekannt.

Dasselbe ist ein fester, in schwefelgelben, sechsseitigen langen Nadeln mit rhombischer Basis (mit Winkeln von 100° und 80°) krystallisirender Körper, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Steinöl. Die Krystalle sind spröde und sehr zerbrechlich, schmelzen bei 43° C. Beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen sublimirt die Substanz unverändert; werden aber grössere Mengen rasch erhitzt, so erfolgt Zersetzung mit Detonation unter Lichtentwickelung und Ausscheidung von Kohle.

Das Naphtylnitrür erzeugt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Naphtalin, wenn die Salpetersäure hinreichend concentrirt ist. Man erhält es nach Piria am leichtesten und reinsten, wenn man fein zertheiltes Naphtalin mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht der gewöhnlichen käuflichen Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht in einer weiten Porcellanschale übergiesst und das Ganze fünf bis sechs Tage lang sich überlässt. Es ist nöthig, die Masse von Zeit zu Zeit, besonders zu Anfang, mit einem Spatel tüchtig durchzurühren, theils um die vollständige Berührung des obenauf schwimmenden Naphtalins mit der Säure zu bewirken, theils und hauptsächlich um das Zusammenballen des Productes zu verhindern, welches das Naphtalin einschliessen und so der Einwirkung der Salpetersäure entziehen würde. — Wenn nach Verlauf der angegebenen Zeit die Umwandlung vollendet ist, trennt man das meist obenauf schwimmende feste Product durch Decantation von der Säure, zerreibt es in einem Mörser mit Wasser, und wäscht es mit letzterem so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier von der grössten Menge adhärirenden Wassers befreit und zuletzt noch über Schwefelsäure getrocknet, hat man das Nitronaphtalin von einem Grade der Reinheit, dass man es zu den meisten Zwecken ohne Weiteres verwenden kann. Absolute Reinheit erreicht man leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Schneller, aber weniger rein, und namentlich durch einen ölartigen Körper secundären Ursprungs und unbekannter Natur verunreinigt, erhält man das Naphtylnitrür, wenn man Naphtalin mit Salpetersäure, von gleicher Stärke wie vorhin, kocht. Die ölige Schicht, welche sich dabei auf der Oberfläche der Säure ansammelt, hat nach Verlauf von 15 bis 20 Minuten alle Eigenschaften des Naphtalins verloren, und erstarrt dann beim Erkalten zu einem Gewebe von gelben Nadeln, die noch das erwähnte röthliche Oel einschliessen. Um sie davon zu reinigen, wird die Masse zuerst zwischen Fliesspapier gepresst, dann in heissem Alkohol gelöst, wobei sich am Boden ein dunkles Oel ansammelt, und die davon abgegossene alkoholische Lösung der Verdunstung überlassen. Das sich dabei ausscheidende Nitronaphtalin muss zur völligen Reinigung noch einmal umkrystallisirt werden.

Obige Bildung des Naphtylnitrürs geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underbrace{(C_{20}H_7)H}_{\text{Naphtalin}} + NO_5 = \underbrace{(C_{20}H_7)NO_4}_{\text{Naphtylnitrür}} + HO.$$

Daraus erhellt zugleich, weshalb Untersalpetersäure und andere sauerstoffärmere Oxyde des Stickstoffs nicht frei werden. Des gebildeten Wasseratoms bemächtigt sich die im Ueberschuss vorhandene starke Salpetersäure.

Das Nitronaphtalin erleidet eine Menge interessanter Zersetzungen. Chlor verwandelt es in der Wärme unter Zerstörung des Untersalpetersäureatoms in Trichlornaphtylchlorür; Brom in Bromnaphtylbromür; Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Veränderung; beim Erhitzen verbindet es sich damit zu Nitronaphtyldithionsäure; starke Salpetersäure verwandelt es bei längerem Kochen in Nitronaphtylnitrür. — Kalium zersetzt es schon in gelinder Wärme unter lebhafter Lichtentwickelung und Abscheidung von Kohle. Concentrirte wässerige Kalilauge lässt das Naphtylnitrür selbst beim Kochen unverändert; siedende alkoholische Kalilauge löst es mit rother Farbe, und es erfolgt bei längerem Erhitzen eine Zersetzung, daran erkennbar, dass die alkoholische Flüssigkeit durch Schwefelsäure sich grün, blau und zuletzt violett färbt, und dass schliesslich eine voluminöse kohlige Masse entsteht; aber andere Zersetzungsproducte von bestimmter Zusammensetzung haben nicht nachgewiesen werden können.

Wasserstoff im *status nascens* oder in Form von Schwefelammonium verwandelt das Naphtylnitrür leicht und vollständig in die Base Naphtylamin. Am besten wird diese Umwandlung durch eine Mischung von Eisenfeile und Essigsäure bewirkt. Anders verhält sich das Nitronaphtalin in alkoholischer Lösung gegen schwefligsaures Ammoniak, wenn man es anhaltend damit kocht, und während dem durch successiven Zusatz von kohlensaurem Ammoniak das Sauerwerden der Flüssigkeit vermeidet. Auch hier erfolgt die Umwandlung von Nitronaphtalin in eine Amidverbindung, welche mit S_2O_5 in Verbindung tritt. Es entstehen merkwürdiger Weise nebeneinander zwei sogenannte gepaarte Unterschwefelsäuren (in Verbindung mit Ammoniumoxyd) von gleicher empirischer Zusammensetzung $HO . C_{20}H_8NS_2O_5$, aber von ganz verschiedenen chemischen Eigenschaften, weshalb anzunehmen ist, dass sie verschiedene rationelle Zusammensetzung haben. Sie haben die Namen Thionaphtamsäure und Naphtionsäure erhalten. Beide lassen sich als Schwefelsäuren S_2O_6 betrachten, worin das sechste Sauerstoffatom bei der einen durch den Atomcomplex $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right\}N$ (Naphtylamid), bei der anderen durch $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\H_2N\end{matrix}\right.$ (Amidonaphtyl) ersetzt ist, so dass jenen Säuren folgende rationelle Formeln zuzuschreiben sind:

Thionaphtamsäure $HO . \left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right\}NS_2O_5$

Naphtionsäure . $HO . C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\H_2N\end{matrix}\right\}S_2O_5.$

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Nitronaphtalins beim Erhitzen mit Kalikalk, wodurch es nämlich unter Ausgabe von 4 At. Kohlenstoff in eine andere Nitroverbindung verwandelt wird, welche den Namen Nitrophtalin erhalten hat. Ihrer Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{16}H_7NO_4$. Man erhält diese Verbindung nach Dusart, dem Entdecker derselben, wenn man 2 Gewichtstheile Aetzkali in möglichst wenig Wasser löst, damit 1 Theil frisch gelöschten Kalk vermischt, und der breiartigen Masse nach und nach Nitronaphtalin (1 Thl.?) in kleinen Mengen hinzufügt. Es findet sogleich eine Reaction statt, und die Mischung nimmt eine röthliche Färbung an. Dieselbe muss unter öfterem Umrühren und unter Erneuerung des verdampfenden Wassers durch Hinzufügung von jedesmal nur wenigen Tropfen desselben, sechs Stunden lang bei einer Temperatur erhalten werden, welche 100°C. nicht übersteigen darf. Die Masse wird alsdann in viel Wasser zertheilt, und nachdem sich das gebildete unlösliche Nitrophtalin nebst dem Aetzkalk abgesetzt hat, wird die gelbgefärbte alkalische Lösung mit einem Heber abgehoben. Man übergiesst den röthlich braunen Rückstand aufs Neue und so oft mit frischem Wasser, bis dieses nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, zieht darauf den Kalk mit verdünnter Salzsäure aus, und wäscht das Ungelöste auf einem Filter mit Wasser. Jene erste gelbe alkalische Flüssigkeit enthält eine neue, Nitrophtalinsäure genannte Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_7NO_5$, welche als secundäres Zersetzungsproduct des Nitrophtalins angesehen werden muss.

Das in Salzsäure ungelöst Gebliebene ist Nitrophtalin, durch eine braune Substanz verunreinigt, die sich nur schwer entfernen lässt. Die vollständige Trennung gelingt nach Dusart nur durch Verflüchtigung des Nitrophtalins in einem Strome von Wasserdampf. Die geringe darin verflüchtigte Menge sammelt sich in der Kühlvorrichtung in Oeltröpfchen ab, welche alsbald krystallinisch erstarren. Doch ist diese Operation sehr zeitraubend und wenig ergiebig. Um 20 Grammen reine Substanz zu erhalten, ist ein vier- bis fünfstündiges Hinüberleiten von Wasserdampf erforderlich.

Was bei obiger Zersetzung des Naphtylnitrürs aus den 4 At. Kohlenstoff wird, welche es mehr enthält als das Nitrophtalin, ist nicht aufgeklärt. Nach Dusart enthält der Rückstand, welcher bleibt, nachdem man das Nitrophtalin mit Wasserdämpfen abdestillirt hat, eine glänzende sehr kohlereiche harte schwarze Masse, ähnlich der Zuckerkohle, welche jedoch keine Kohle ist, sich in Schwefelsäure leicht löst, und daraus durch Wasser in schmutzig rothen Flocken wieder gefällt wird.

Im reinen Zustande ist das Nitrophtalin ein strohgelber geschmackloser fester Körper von schwachem aromatischen Geruch. Es schmilzt bei 48°C., beginnt bei ohngefähr 290°C. zu sieden, und destillirt zwischen 300° und 320°C. mit Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes über. Kaltes Wasser, damit geschüttelt, nimmt fast nichts davon auf; dagegen ist in dem Wasser, womit man es überdestillirt hat, eine

beträchtliche Menge enthalten; durch starke Abkühlung scheidet es si. daraus in seideglänzenden Nadeln ab. In Aether und Benzol ist es s. leicht löslich, wenig löslich in kaltem Alkohol. Von siedendem Alk. wird es in beträchtlicher Menge gelöst, und krystallisirt während des E. kaltens in langen Nadeln aus. — Concentrirte Schwefelsäure löst es m. rother Farbe; concentrirte kochende Kalilauge verwandelt es in e. gelbe Säure von nicht näher angegebener Zusammensetzung, vielle. Nitrophtalinsäure; Schwefelammonium in eine neue Salzbase, das P. lidin, $C_{16}H_9N$.

Erhitzt man Nitrophtalin (1 Thl.) mit einer Mischung aus 1 Th. Aetzkalk und 2 Thln. kaustischen Kali anhaltend bis nahe 100° C., we. Temperatur nicht überschritten werden darf, und laugt hernach d. Masse mit Wasser aus, so fällt Salzsäure aus der abfiltrirten gelben al. lischen Lösung eine in Wasser nur wenig lösliche Säure in gelben Flock. welche aus einer gesättigten Lösung, nachdem man sie in einer Misch. von 1 Thl. Wasser und 2 Thln. 36grädigen (?) Alkohol gelöst hat, : kleinen goldgelben, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Diese. ist identisch mit der bereits vorhin erwähnten Nitrophtalinsäure, deren Zusammensetzung, $C_{16}H_7NO_5$, sich von der des Nitrophta. durch den Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet. Ihr Ato. gewicht ist nicht festgestellt. Sie ist geruchlos, und im ersten Auge. blick scheinbar geschmacklos; erst nach einiger Zeit empfindet man ein. piquanten Geschmack. In Wasser ist sie nur wenig löslich, doch the. sie demselben die gelbe Farbe mit. Alkohol löst sie besser. Beim E. hitzen in einer Röhre schmilzt sie und verbreitet den Geruch von Cy. ammonium. Das Kalisalz erhält man aus alkoholischer Lösung be. freiwilligen Verdunsten in röthlich gelben, warzenförmig gruppirten k. nen Krystallen; es besitzt ein grosses Färbungsvermögen. — Das S. bersalz, aus dem Ammoniaksalz durch Fällung erhalten, ist ein sch. rother Niederschlag; das Bleisalz fällt in orangegelben Flocken nie. welche getrocknet, beim Erhitzen oder durch Zusatz von einigen Trop. concentrirter Schwefelsäure explodiren. Das Kalk- und Barytsalz is. gelb, in Wasser unlöslich, das Kupfersalz grünlich gelb.

Nitronaphtylnitrür.

Dinitronaphtalin; *Ninaphtèse* (Laurent). — Zusamme. setzung: $C_{20}H_6N_2O_9 = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$. — Man erhält diese Ver. dung nach Laurent, wenn man in siedende Salpetersäure (von welch. specifischen Gewicht ist nicht angegeben), die sich in einer geräumig. tubulirten Retorte befindet, Naphtalin nach und nach einträgt, so la. die anfangs jedesmal sich bildende ölartige Schicht von der heissen Sä. gelöst wird. Beim Erkalten derselben scheidet sich das gebildete Nit. naphtylnitrür in schwach gelb gefärbten Nadeln ab. Man wäscht d.

selben zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser und Alkohol. Es sind vierseitige rhombische Prismen mit Winkeln von 67° und 113°. Dieser Körper ist in Aether und Steinöl nur sehr wenig und in Alkohol kaum löslich, schmilzt bei 185°C. und lässt sich in kleinen Mengen unverändert destilliren. Werden grössere Mengen rasch erhitzt, so erfolgt Verpuffung und Verkohlung der ganzen Masse. — Chlor verwandelt ihn in der Wärme unter Austreibung salpetrigsaurer Dämpfe in Chlornaphtylchlorür (Modification *Y*) oder Dichlornaphtylchlorür *A*. — Kochende alkoholische Kalilauge zersetzt die Verbindung unter Entbindung von Ammoniak, indem sich die Flüssigkeit erst roth, dann braun färbt. Salpetersäure bewirkt hernach eine reichliche braune Fällung einer humusartigen Substanz. Auch beim Erhitzen mit Kalkhydrat wird Ammoniak frei; ausserdem wird Naphtalin regenerirt und ein braunes Oel destillirt über. — Schwefelwasserstoff verwandelt das Nitronaphtylnitrür in eine Salzbase, das Naphtidin, welche Amidonaphtylamin, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\H_2N\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\\ \\H_2\end{matrix}\right\}N$, zu sein scheint. Vielleicht geht seiner Bildung noch die von Nitronaphtylamin, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\\ \\H_2\end{matrix}\right\}N$, vorauf.

Dinitronaphtylnitrür.

Trinitronaphtalin; *Ninaphtise* (Laurent). — Zusammensetzung: $C_{20}H_5N_3O_{12} = C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}NO_4$. — Die Angaben über Darstellung und Eigenschaften des Dinitronaphtylnitrürs sind sehr abweichend. Wenn man Naphtalin ein bis zwei Tage lang mit Salpetersäure (von nicht näher bezeichnetem specifischen Gewicht) kocht, so erhält man nach Laurent beim Erkalten fast farblose Krystalle, ein Gemenge verschiedener Nitrüre, in welchem das Dinitronaphtylnitrür meist vorwiegender Bestandtheil ist. Um letzteres daraus rein auszuscheiden, zieht man das Gemenge zunächst mit Aether aus, kocht darauf den Rückstand mit so viel Alkohol, dass ungefähr die Hälfte davon nach dem Erkalten aufgelöst bleibt, und lässt die alkoholische Lösung langsam verdunsten. Dabei scheiden sich rhomboidale längliche Lamellen aus, gemengt mit sehr feinen Nadeln, welche letztere man durch Aufrühren und Decantation so gut wie möglich trennt. Durch nochmaliges Auflösen der ersteren in kochendem Alkohol erhält man sie reiner und gross genug, um sie mit einer Pincette auslesen und so von den Nadeln völlig trennen zu können.

Diese rhomboidalen Lamellen sind nach Laurent das Dinitronaphtylnitrür. Es besitzt eine schwach gelbliche Farbe, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, und wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether, schmilzt bei 210°C. und erstarrt wieder beim Erkalten

zu einer faserigen Masse. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Nitronaphtylnitrür. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Wärme ohne Veränderung; kochende alkoholische Kalilauge, so wie auch Chlorgas färben es anfangs rosenroth, und bewirken hernach eine vollständige Zersetzung.

Marignac hat nach einem etwas abweichenden Verfahren ein Dinitronaphtylnitrür von anderen Eigenschaften erhalten. Wenn nach ihm Naphtalin durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure (von ebenfalls nicht näher bezeichnetem Gehalt) in Nitronaphtylnitrür umgewandelt ist, so wirkt die Säure nur noch schwach darauf ein, und rothe Dämpfe treten erst dann wieder auf, wenn der grösste Theil der Säure abdestillirt ist. Wenn man zu diesem Zeitpunkt auf den heissen Rückstand durch einen unten zur feinen Spitze ausgezogenen Trichter Salpetersäure in kleinen Portionen tropfen lässt, dabei aber mit dem neuen Zusatz jedesmal wartet, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, und diese Operation mehrere Tage fortsetzt, so erhält man eine zum grössten Theile aus Dinitronaphtylnitrür bestehende Masse, aus welcher kochendes Wasser Nitrophtalsäure auszieht. Das ungelöst Bleibende hat eine schwefelgelbe Farbe, ist in der Kälte sehr brüchig, schmilzt bei 100°C. Fein zerrieben mit kaltem Aether behandelt, giebt die Substanz an diesen eine geringe Menge eines gelben Körpers ab. Das durch Aether entfärbte Pulver ist reines Dinitronaphtylnitrür. Dasselbe ist in Aether, selbst kochendem, fast unlöslich, in siedendem Alkohol nur wenig löslich, und fällt aus letzterem beim Erkalten als schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver nieder. Auch heisse Salpetersäure nimmt nur wenig davon auf; das Gelöste wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Es schmilzt bei 100°C. und unterscheidet sich besonders durch den niederen Schmelzpunkt von dem oben beschriebenen, von Laurent dargestellten Dinitronaphtylnitrür. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt es sich wie jenes ohne Rückstand verflüchtigen, bei raschem Erhitzen zersetzt es sich mit schwacher Verpuffung unter Ausscheidung von Kohle. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit schön rother, bald in schwarz übergehender Farbe unter Zersetzung gelöst.

Welche der beiden beschriebenen Verbindungen das eigentliche Dinitronaphtylnitrür ist, und welcher Umstand die Verschiedenheit der Eigenschaften bedingt, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden, und erfordert eine wiederholte vergleichende Untersuchung.

Laurent hat, ausser den obigen, noch einen Körper beschrieben, von der empirischen Zusammensetzung $C_{20}H_{11}N_5O_{20}$, welche er Ninaphtèse nennt, und den man, wenn er wirklich eine constante Zusammensetzung hat, als eine Verbindung von Nitronaphtylnitrür mit Dinitronaphtylnitrür: $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4 + C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}NO_4$, betrachten kann. Man erhält denselben, wenn man die salpetersaure Mutterlauge von der Darstellung des Nitronaphtylnitrürs, woraus letzteres beim Erkalten sich krystallinisch abgeschieden

setzt hat, in einer Retorte mehrere Stunden lang kochen lässt, bis sich auf dem Boden ein schwerer ölartiger Körper abscheidet. Derselbe ist ein Gemenge von Nitro- und Dinitronaphtylnitrür und der eben genannten Doppelverbindung, welche sich von jenen durch ihre Löslichkeit in Aether unterscheidet und durch dieses Lösungsmittel davon trennen lässt. Wird die nach Verdunstung der ätherischen Lösung abgeschiedene Substanz noch einige Male aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so hat man sie rein. Sie scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, federartig gruppirten, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, ist in Wasser unlöslich und auch in Alkohol nur sehr wenig löslich, und so leicht schmelzbar, dass sie schon in kochendem Alkohol schmilzt. Diese Schmelzbarkeit und ihre viel grössere Löslichkeit in Aether unterscheiden sie von dem Nitro- und Dinitronaphtylnitrür, mit denen sie sonst grosse Aehnlichkeit besitzt.

Mit dem Namen Paranaphtalin ist von Dumas eine dem Naphtalin sehr ähnliche und mit demselben bei der trocknen Destillation verschiedener organischer Stoffe zugleich auftretende Substanz benannt, welche auch gleiche Zusammensetzung hat wie das Naphtalin, dessen Dampfdichte jedoch $1^1/_2$ mal so gross ist. Derselbe schliesst daraus, dass ihm die Formel $C_{30}H_{12}$ zukomme. Das Paranaphtalin lässt sich als die Wasserstoffverbindung des Radicals $C_{30}H_{11}$, also nach der Formel $(C_{30}H_{11})H$ zusammengesetzt betrachten.

Es ist ein fester, in reinem Zustande farbloser, nach längerem Aufbewahren jedoch sich immer etwas gelblich färbender Körper, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, kaum löslich in kaltem Alkohol und auch nur wenig in siedendem, schwer löslich in Aether. Die besten Lösungsmittel sind Terpentinöl und Steinkohlentheeröl. Es schmilzt bei 180° C. und siedet bei ohngefähr 350° C., sublimirt jedoch schon bei einer unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur in nicht näher bestimmten Krystallen. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer schönen grünen, strahligen Masse. Seine Dampfdichte beträgt 6,732 (Dumas).

Das Paranaphtalin bildet sich zugleich mit Naphtalin bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, wie anderer organischer Stoffe, z. B. gewisser Erdharze, wenn die Destillation bei möglichst hoher Temperatur geschieht. (Bei niederen Temperaturen erhält man als festes Destillationsproduct meist Paraffin.) Es enthält deshalb der bei der Fabrikation des Leuchtgases gewonnene sogenannte Steinkohlentheer immer eine verhältnissmässig grosse Menge davon. Um es daraus zu gewinnen, wird der Theer für sich der Destillation unterworfen, und die übergehenden Producte in vier verschiedenen Portionen gesondert aufgefangen. Zuerst gehen die leichter flüchtigen Oele (Benzol, Toluol nebst Phenylsäure,

Anilin etc.) über, welche viel Naphtalin und auch Paranaphtalin in Lösung enthalten. Später erhält man ein grünlich gefärbtes Destillat, beim dessen Erkalten sich Schüppchen ausscheiden, die grösstentheils aus Paranaphtalin bestehen. Das dritte Destillat ist zähe und enthält viel Paranaphtalin in Begleitung einer schmierigen Substanz, von welcher es sich nicht leicht trennen lässt. Das letzte Destillat unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch das Auftreten eines rothen Körpers neben Paranaphtalin.

Aus dem zweiten Destillat erhält man das Paranaphtalin am besten durch Abkühlen bis — 10°C., wo es sich dann in krystallinischen Körnern absetzt. Man presst die Masse aus, und wäscht mit Alkohol, welcher das anhängende Oel und Naphtalin auflöst, das Paranaphtalin aber ungelöst zurücklässt. Es muss dann noch durch mehrmaliges Sublimiren weiter gereinigt werden. Um es aus der dritten und vierten Portion des obigen Destillats zu gewinnen, löst man dieselben in wenig Terpentinöl auf und erkältet ebenfalls bis — 10°C. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wie vorhin gereinigt.

Das Paranaphtalin löst sich in englischer **Schwefelsäure** mit grüner Farbe auf, welche später unter Freiwerden von schwefeliger Säure in Braun übergeht. Die saure Flüssigkeit lässt sich dann ohne Abscheidung von fester Substanz mit Wasser mischen. Durch Neutralisiren dieser Lösung mit kohlensaurem Baryt und Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man ein krystallisirendes Barytsalz von noch nicht ermittelter Zusammensetzung, muthmaasslich $BaO . C_{30} H_{11} S_2 O_5$.

Salpetersäure wirkt energisch auf Paranaphtalin ein unter Entbindung von rothen Dämpfen, während verschiedene Nitroverbindungen entstehen (Laurent), die noch einer näheren Untersuchung bedürfen. — Erhitzt man Paranaphtalin mit Salpetersäure einige Augenblicke zum Kochen, so verwandelt es sich unter Freiwerden von salpetriger Säure in eine röthlich gelbe Substanz, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, und worin sich deutlich kleine krystallinische Nadeln unterscheiden lassen. Diese Masse wird nach Entfernung der Salpetersäure mit kochendem Wasser gewaschen, dann mit kaltem Aether ausgezogen und schliesslich noch auf einem Filter mit Aether ausgewaschen. Die ätherische Lösung wird verdunstet, und der feste Rückstand mit sehr wenig Aether behandelt, welcher daraus eine morgenrothe Materie auszieht. Eine Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_{30} H_{10} (NO_4)_2$, das Dinitroparanaphtalin, bleibt zurück, welche man zur weiteren Reinigung mit mehr Aether zum Sieden erhitzt, worin sie sich zum grössten Theil löst. Beim Erkalten und Verdunsten scheidet sich daraus die Nitroverbindung als ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist geruchlos, in Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol, schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu langen Nadeln. Bei raschem starken Erhitzen zersetzt es sich plötzlich mit Hinterlassung von viel Kohle. Alkoholische Kalilauge löst es zu einer braunen

nen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren eine braune humusartige Materie fallen lässt. Weder durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, noch durch Eisen und Essigsäure lässt es sich in eine Basis überführen.

Gepulvertes, auf dem Boden einer weiten Flasche zu einer grossen Oberfläche verbreitetes Paranaphtalin absorbirt eingeleitetes trocknes Chlorgas unter Ausgabe von Chlorwasserstoff, und ist nach ohngefähr 48 Stunden in Dichlorparanaphtalin: $C_{30} H_{10} Cl_2 = C_{30} \left\{\begin{matrix} H_{10} \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$ verwandelt. Um letzteres zu reinigen, löst man das Product in Aether, und lässt denselben freiwillig verdunsten. Die Chlorverbindung scheidet sich dabei in länglichen, etwas gelb gefärbten Blättchen aus, welche sich unverändert sublimiren lassen.

Anisyloxydhydrat (Anisalkohol).

Zusammensetzung: $C_{16} H_{10} O_4 = (C_{16} H_9 O_2) O . HO$. — Diese unlängst von Cannizaro und Bertagnini entdeckte Verbindung hat eine durchaus ungewöhnliche, von den übrigen Alkoholen sehr verschiedene Zusammensetzung, indem sie nicht zwei, sondern vier Atome Sauerstoff enthält, und man würde sie deshalb jeder anderen Körperclasse wohl eher als den Alkoholen zuzählen, wenn nicht ihr chemisches Verhalten, und überhaupt ihr gesammter chemischer Charakter jeden Zweifel an ihrer alkoholischen Natur beseitigte. Da wir supponiren, dass bei dem Phenyloxydhydrat und Kresyloxydhydrat (s. Seite 395 u. 476), welche zwar einige Eigenschaften der Alkohole theilen, aber in manchen wesentlichen Punkten von den normalen Alkoholen abweichen und deshalb nicht als eigentliche Alkohole gelten können, diese Verschiedenheit vor Allem in einer von der der Alkohole abweichenden chemischen Constitution zu suchen sei, so ist auch im vorliegenden Falle gewiss die Annahme gerechtfertigt, dass das Anisyloxydhydrat, weil es in den charakteristischen Eigenschaften mit den Alkoholen übereinkommt, eine diesen ähnliche Constitution habe. Wir betrachten den Anisalkohol als das Monooxydhydrat eines dem Methyl, Aethyl u. a. analogen Radicals, und zwar eines sauerstoffhaltigen Radicals von der Zusammensetzung $C_{16} H_9 O_2$. Durch welche Gründe sich diese Annahme rechtfertigen lässt, wird weiter unten erörtert werden.

Der Anisalkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester, in harten, weissen glänzenden Nadeln krystallisirender Körper, schmilzt, wenn wasserfrei, bei etwa 23° C., im feuchten Zustande bei niederer Temperatur, oft erst bei 7° C., siedet zwischen 248° und 250° C. und lässt sich unverändert überdestilliren. Er ist schwerer als Wasser, hat einen schwachen spirituösen, süsslichen Geruch und brennenden an Anisöl erinnernden Geschmack. Er löst in der Wärme verschiedene Salze, z. B. essigsaures,

benzoësaures und anissaures Kali, die beim Erkalten wieder auskrystallisiren, ferner verschiedene organische Substanzen, Hippursäure, Salicin u. a.

Das Anisyloxydhydrat steht zu dem Anisylwasserstoff (Anisaldehyd) in der nämlichen Beziehung, wie das Tolyloxydhydrat zu dem Benzoylwasserstoff (Tolylaldehyd):

$$\underbrace{C_{14}H_7O\ .\ HO}_{\text{Tolyloxydhydrat}} \qquad \underbrace{C_{14}H_5O_2\ .\ H}_{\text{Benzoylwasserstoff}}$$

$$\underbrace{(C_{16}H_9O_2)O\ .\ HO}_{\text{Anisyloxydhydrat}} \qquad \underbrace{(C_{16}H_7O_2)O_2\ .\ H}_{\text{Anisylwasserstoff,}}$$

und wird daraus auf ganz ähnliche Weise gewonnen, wie beim Tolyloxydhydrat (Seite 481) beschrieben ist.

Den Anisylwasserstoff bereitet man zu diesem Zwecke am besten auf die Weise, dass man Anisöl mit etwa dem dreifachen Volumen verdünnter Salpetersäure von 1,11 specifischem Gewicht ohngefähr eine Stunde lang im gelinden Sieden erhält, das erhaltene ölartige Product zur Entfernung der anhängenden Salpetersäure, wie der gebildeten Anissäure mit Wasser und verdünnter Kalilauge wäscht und dann destillirt. Um den übergegangenen Anisylwasserstoff von den es noch begleitenden fremdartigen Substanzen zu befreien, schüttelt man das Destillat mit einer warmen Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron (von 1,27 specif. Gewicht). Dadurch bildet sich eine feste krystallinische Verbindung dieses Salzes mit Anisylwasserstoff. Man lässt davon alles Flüssige gut abtropfen, wäscht sie dann mit Alkohol aus, bis sie vollkommen weiss ist und der abfliessende Alkohol durch Wasser nicht mehr getrübt wird, löst darauf das gereinigte Salz in möglichst wenig heissem Wasser, und zersetzt es durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali. Der Anisylwasserstoff scheidet sich dabei auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ölartige Schicht ab, die man abnimmt und durch Rectification vollends reinigt.

Zur Darstellung des Anisalkohols löst man den Anisylwasserstoff in dem gleichen Volumen Alkohol und vermischt diese Flüssigkeit mit dem dreifachen Volumen einer alkoholischen Kalilösung von 1,05 specif. Gewicht. Unter geringer Wärmeentwickelung erfolgt alsbald von selbst eine Einwirkung, in Folge deren anissaures Kali krystallinisch sich abscheidet, und zwar in dem Maasse, dass die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei wird. Nach 10- bis 12stündigem Stehen destillirt man den Alkohol im Wasserbade ab, vertheilt den das anissaure Kali und den gleichzeitig erzeugten Anisalkohol enthaltenden Rückstand in Wasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether. Dieser zieht daraus den Anisalkohol aus, welcher nach Verdampfen der ätherischen Lösung als braunes Oel zurückbleibt. Wenn dieses Product, wie es leicht der Fall ist, noch unveränderten Anisylwasserstoff beigemengt enthält (was man daran er-

kennt, dass beim Schütteln mit concentrirtem zweifach schwefligsauren Natron eine krystallinische Verbindung entsteht), so muss es noch einmal wie zuvor mit einer kleinen Menge alkoholischer Kalilösung digerirt werden. Bei der Destillation des nun von Anisylwasserstoff freien braunen Oels (am besten in einem Kohlensäurestrom) geht der Anisalkohol bei gegen 260°C. als eine farblose Flüssigkeit über, welche beim Erkalten krystallisirt. Die Krystallmasse, zwischen Fliesspapier ausgepresst, besitzt die angegebenen Eigenschaften des reinen Anisyloxydhydrats.

Die obige durch alkoholische Kalilauge bewirkte Spaltung des Anisylwasserstoffs in Anisalkohol und Anissäure wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$2\underbrace{[(C_{16}H_7O_2)\,O_2\,.\,H]}_{\text{Anisylwasserstoff}} + KO.HO = \underbrace{(C_{16}H_9O_2)\,O\,.\,HO}_{\text{Anisyloxydhydrat}} + \underbrace{KO.C_{16}H_7O_5}_{\text{anissaures Kali.}}$$

Das Anisyloxydhydrat wird durch verschiedene oxydirende Substanzen, z. B. verdünnte warme Salpetersäure, erst in den Anisylwasserstoff und dann in Anissäure verwandelt, welche letztere zu jenem in der nämlichen Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Aethyloxydhydrat. Auch mit Platinschwarz und atmosphärischer Luft in Berührung, entwickelt es nach einiger Zeit den Geruch des Anisylwasserstoffs, und nach Verlauf von mehreren Tagen ist alles zu Anissäure oxydirt. Es ist besonders dieses Verhalten, welches seine Eigenschaft als Alkohol documentirt.

Es absorbirt ferner nach Art der Alkohole Chlorwasserstoffgas unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge. Die Flüssigkeit trübt sich dabei, und theilt sich in zwei Schichten, deren untere wässerige Salzsäure ist. Die obere Schicht, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali und dann mit Wasser rasch gewaschen, bildet ein farbloses, nach Früchten riechendes und brennend schmeckendes Oel, welches in Berührung mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit sich rasch zersetzt, wobei Chlorammonium und Anisyloxydhydrat entstehen. Dieses Oel ist demnach ohne Zweifel Anisylchlorür, $(C_{16}H_9O_2)Cl$. Die Zusammensetzung ist durch die Analyse nicht festgestellt worden.

Schwefelsäure, wenn auch nur mässig concentrirt, verwandelt den Anisalkohol in eine röthliche harzige Masse; eine Anisyloxydschwefelsäure ist noch nicht dargestellt. Ebenso verhält er sich gegen wasserfreie Phosphorsäure. — Kalium bewirkt in dem flüssigen Anisalkohol Wasserstoffentwickelung, die beim Erwärmen sehr heftig wird. Die entstandene Kaliverbindung bleibt in der Wärme in der gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst, beim Erkalten gesteht Alles zu einer butterartigen Masse.

Für die obige Annahme eines sauerstoffhaltigen Alkoholradicals, welches in dem Anisalkohol eine gleiche Rolle spielen soll, wie das Me-

thyl im Methylalkohol, so abnorm sie im ersten Augenblicke erscheint, finden sich doch so manche Analogien, dass sie bei genauerer Erwägung das scheinbar Gezwungene gänzlich verliert. Es sind namentlich die secundären sauerstoffhaltigen Säureradicale, z. B. das Acetoxyl $(C_2H_3)C_2O_2$, welche anerkannter Maassen die Rolle von einfachen Elementen übernehmen und namentlich den Wasserstoff vertreten können, wodurch jene Annahme Halt gewinnt. Dass die Oxydhydrate dieser Säureradicale im Vergleich mit denen der Alkoholradicale mehr den Charakter von Säuren besitzen, ist für obige Frage von geringer Bedeutung.

Einen weiteren Beleg für das Vorkommen sauerstoffhaltiger Radicale liefert die aus der Benzoësäure, $HO \cdot (C_{12}H_5)C_2O_3$, sich herleitende Oxybenzoësäure, $HO \cdot (C_{12}H_5O_2)C_2O_3$, welche entsteht, wenn man durch eine wässerige Lösung von Amidobenzoësäure, $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_3$ salpetrige Säure leitet. Das in der Oxybenzoësäure als sogenannter Paarling auftretende Radical $C_{12}H_5O_2$ erfüllt hier dieselben Functionen, wie das Radical $C_{12}H_5$ in der Benzoësäure. Da in der Benzoësäure, wie in der Acetylsäure, die drei Sauerstoffatome nicht gleichwerthig sind, man jene, genau genommen, als Oxydhydrat des secundären Benzoylradicals, $(C_{12}H_5)C_2O_2$, anzusehen hat, so wird man folgerecht auch der Oxybenzoësäure eine ähnliche Constitution zuschreiben dürfen. Betrachtet man sie demgemäss nach der rationellen Formel $HO \cdot (C_{12}H_5O_2)C_2O_2$ zusammengesetzt, so hat man hier sogar eine Säure mit zwei sauerstoffhaltigen Radicalen, einmal $C_{12}H_5O_2$ und dann das zusammengesetzte $(C_{12}H_5O_2)C_2O_2$, deren ersteres einen Bestandtheil des zweiten ausmacht und wovon jedes für sich einem einfachen Element sich gleich verhält.

Endlich haben wir in dem Uranyl, U_2O_2, ein gerade zu dem vorliegenden Falle vortrefflich passendes Beispiel von einem sauerstoffhaltigen Radical, wodurch die Annahme des Radicals $C_{16}H_9O_2$ in dem Anisalkohol auch den letzten Schein des Abnormen verliert. Ein vergleichender Blick auf die rationellen Formeln einerseits des Uranoxydulhydrats und des Xylyloxydhydrats, anderseits des Uranyloxydhydrats und Anisyloxydhydrats:

Uranoxydulhydrat $UO \cdot HO$, Xylyloxydhydrat $(C_{16}H_9)O \cdot HO$,
Uranyloxydhydrat $(U_2O_2)O \cdot HO$, Anisyloxydhydrat $(C_{16}H_9O_2)O \cdot HO$,

reicht hin, um die auffallende Analogie der beiden Fälle deutlich in die Augen fallend zu machen.

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der Alkohole, der Acetone, Aldehyde und der zugehörigen Säuren.

Im Obigen sind die Alkohole als die Oxydhydrate organischer Radicale beschrieben, von denen angenommen ist, dass sämmtliche darin enthaltene Kohlenstoffatome, wie anderseits auch die einzelnen Wasserstoffatome, gleichen Werth haben, eine Ansicht, welche in der Formel des eigentlichen Alkohols, $HO . (C_4 H_5) O$, einen symbolischen Ausdruck findet. Die diesen Alkoholen zugehörigen Säuren dagegen sind als die Oxydhydrate gepaarter Kohlenstoffradicale aufgefasst, worin je zwei Atome Kohlenstoff besondere Functionen haben, wie die Formel der Essigsäure, $HO . (C_2 H_3) C_2 O_3$, ausspricht. Ich hebe hier zum richtigen Verständniss dieser Auffassung ausdrücklich hervor, dass man sich in jener Formel der Essigsäure (Methylcarbonsäure) die mit 1 At. Methyl gepaarten 2 At. Kohlenstoff, welche ich mit dem Namen Carbonyl bezeichnen will, in derselben Verbindungsweise zu denken hat, wie das mit zwei Atomen Methyl gepaarte Arsenik in der Dimethylarsensäure, $HO . (C_2 H_3)_2 AsO_3$ (Kakodylsäure), und dass die Methylcarbonsäure zu der Kohlensäure, $C_2 O_4$, in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie die Dimethylarsensäure zur Arsensäure.

Nach einer zweiten Vorstellungsweise sind die Alkohole als Oxydhydrate ähnlicher gepaarter Carbonyl-Radicale anzusehen, wie in den zugehörigen Säuren angenommen werden. Diese Alkoholradicale enthalten nämlich Carbonyl mit je drei Atomen positiver Elemente gepaart, von denen je zwei Atome stets Wasserstoff sind, das dritte aber (mit Ausnahme des Methylalkohols) ein zusammengesetztes Element, und zwar das nämliche ist, welches in der, dem betreffenden Alkohol zugehörenden Säure als sogenannter Paarling auftritt. Dieser Betrachtungsweise gemäss ist die Zusammensetzung des Aethylalkohols durch die Formel: $HO . \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2 O$ auszudrücken; er würde als Methyldihydrocarbonoxydhydrat zu bezeichnen sein. Jene beiden im Radical selbstständig auftretenden Wasserstoffatome sind es, auf welche sich die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs erstreckt, wenn derselbe die Alkohole in Aldehyde und Säuren verwandelt. Bei der Oxydation eines Alkohols zu Aldehyd wird nur eins von diesen beiden Wasserstoff-Atomen eliminirt und gegen Sauerstoff ausgetauscht, und es entstehen dann Dioxyde gepaarter Carbonylradicale, welche als Paarlinge ein Atom Wasserstoff neben einem Atom eines anderen zusammengesetzten positiven Elementes enthalten. Diese Auffassung erhält durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 O_2$ (für das eigentliche Aldehyd) einen angemessenen symbolischen Ausdruck.

Die Beziehungen, in welche obige Hypothese die Alkohole, Aldehyde und Säuren bezüglich ihrer Zusammensetzung zu einander bringt, werden am besten durch eine Zusammenstellung obiger Formeln veranschaulicht:

Methyldihydrocarbonoxydhydrat . $HO . \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2O$,
(Aethylalkohol)

Methylhydrocarbondioxyd . . . $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$,
(Essigaldehyd)

Methylcarbonsäure . . . . $HO . (C_2H_3)C_2O_3$.
(Essigsäure)

Wie man sieht, sind diese Beziehungen ganz ähnliche, wie bei den verschiedenen Oxyden gepaarter Metallradicale; z. B. bei dem Teträthylarsenoxydhydrat, Triäthylarsendioxyd und der Diäthylarsensäure:

Teträthylarsenoxydhydrat . . $HO . (C_4H_5)_4AsO$
Triäthylarsendioxyd . . . . $(C_4H_5)_3AsO_2$
Diäthylarsensäure . . . . . $HO . (C_4H_5)_2AsO_3$.

Das Carbonyl hat dort dieselbe Bedeutung wie hier das Arsen. Wie bei diesen Arsenverbindungen die Anzahl der positiven Paarlingsatome die Zahl der Sauerstoffatome jedesmal zu fünf ergänzt, so ist auch bei jenen Carbonylverbindungen die Zahl der Sauerstoffatome von der der Paarlingsatome abhängig; die ersteren lassen sich auf die Arsensäure, letztere auf die zweiatomige Kohlensäure, C_2O_4, zurückführen. — Weiter erkennt man deutlich, dass in beiden Reihen jener Verbindungen der positive Charakter der verschiedenen Oxyde in dem Grade abnimmt und zuletzt ganz verschwindet, wie die Zahl der positiven Paarlingsatome sich vermindert, die Zahl der Sauerstoffatome dagegen wächst.

In dem Aldehyd kann das eine Wasserstoffatom des Paarlings durch Methyl und analoge Radicale ersetzt werden, und es wird alsdann das Aldehyd zu einem Aceton:

Essigsäure)-Aldehyd . . $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$,

Essigsäure-Aceton . . . $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2$,

Methyläthylcarbondioxyd . $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} C_2O_2$

u. s. w.

Ob in ähnlicher Weise auch in den gepaarten Radicalen der Alkohole die beiden einzelnen Wasserstoffatome durch Methyl u. a. substituirbar sind, ist eine Frage, welche einer experimentellen Prüfung noch nicht unterworfen zu sein scheint, eine solche aber wohl verdient und gewiss reich belohnen wird. Schon jetzt lässt sich *a priori* bestimmen

dass durch derartige Substitution des einen jener beiden Wasserstoffatome, z. B. im Aethylalkohol: $HO . \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\} C_2O$, durch Methyl eine Verbindung: $HO . \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O$ (Dimethylhydrocarbonoxydhydrat) entsteht, welche durch Oxydirung direct in Aceton übergeht. Sind aber alle beide Wasserstoffatome im Radical des Aethylalkohols gegen Methyl ausgetauscht, so resultirt das Trimethylcarbonoxydhydrat: $HO . (C_2H_3)_3 C_2O$, eine Substanz, welche zwar die empirische Zusammensetzung der Alkohole hat und mit dem Butylalkohol, $HO . C_8H_9O = HO . \left.\begin{matrix}C_6H_7\\H_2\end{matrix}\right\} C_2O$ isomer ist, die aber noch weniger als das Dimethylhydrocarbonoxydhydrat zu den Alkoholen zu zählen ist, da beiden in Folge ihrer Zusammensetzungsweise die für die Alkohole charakteristische Fähigkeit abgeht, sich durch Oxydation in Aldehyde und die betreffenden Säuren zu verwandeln *).

Hiernach kann man die Alkohole als die Oxydhydrate gepaarter Carbonylradicale definiren, welche je drei Atome positiver Elemente als Paarling enthalten, von denen je zwei stets Wasserstoff sind. — Aldehyde sind die Dioxyde der Carbonylradicale mit je zwei positiven Paarlingsatomen, deren eins Wasserstoff sein muss. Bestehen beide aus zusammengesetzten, aber dem Wasserstoff analogen Elementen, Methyl, Aethyl u. s. w., so hat man die Zusammensetzungsweise der Acetone. Die den Alkoholen zugehörenden Säuren endlich sind die Trioxydhydrate des mit einem Atom Wasserstoff oder einem analogen organischen Radical gepaarten Carbonyls. Für letztere ist noch der Umstand bemerkenswerth und sehr charakteristisch, dass sie eins der drei Sauerstoffatome loser gebunden enthalten als die beiden anderen, wie schon daraus hervorgeht, dass dies dritte Sauerstoffatom leicht und unmittelbar durch andere Elemente, Schwefel, Chlor u. a. m., ersetzt werden kann. Man betrachtet deshalb jene Säuren auch als die Oxydhydrate sauerstoffhaltiger näherer Radicale, die sich ihrerseits anderen einfachen Radicalen substituiren lassen, so die Essigsäure als das Oxydhydrat des Radicals $(C_2H_3)C_2O_2$, wie sich in der Formel: $HO . (C_2H_3) C_2O_2, O$ ausspricht. Es sind also in der Essigsäure zwei Radicale von ganz verschiedener Bedeutung vorhanden, nämlich das entferntere, Acetyl $(C_2H_3)C_2$, und das nähere Radical, Acetoxyl $(C_2H_3)C_2O_2$, welche zu einander und dann weiter zu der Essigsäure in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie das Uran zum Uranyl, U_2O_2, und zum Uranyloxydhydrat, $(U_2O_2)O . HO$.

Ich habe oben Seite 481 und 482 erwähnt, dass die Umwandlung des Benzoylwasserstoffs in Tolyloxydhydrat und benzoësaures Kali

*) Zu dieser Classe von Pseudoalkoholen gehören vielleicht das Phenyloxydhydrat, Kresyloxydhydrat und Thymyloxydhydrat (vergl. S. 480 und 550).

schwer zu interpretiren sei, wenn man in dem Benzoylwasserstoff und der Benzoësäure die gepaarten Radicale $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2$ und $(C_{12}H_5)C_2O_3$ annimmt, bei dem Tolyloxydhydrat dagegen ein Radical $C_{14}H_7$ supponirt, dessen sämmtliche Kohlenstoffatome, der bisherigen Auffassung gemäss, gleichen Werth haben sollen. Wenn man jedoch nach der eben dargelegten Hypothese die Alkohole ebenfalls als Oxydhydrate ähnlicher gepaarter Radicale ansieht, und das Tolyloxydhydrat nach der Formel $HO . \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O$, zusammengesetzt betrachtet, so bietet die Erklärung jenes Verwandlungsprocesses nicht die geringste Schwierigkeit mehr.

Da nach dieser Hypothese die positiven Paarlings- und die Sauerstoffatome in den Alkoholen, Aldehyden und zugehörigen Säuren sich gegenseitig ergänzen, so liegt durchaus nichts Befremdendes mehr in der Vorstellung, dass von zwei Atomen Tolylaldehyd unter dem zersetzenden Einfluss alkoholischer Kalilauge das eine Atom von dem andern 1 At. Sauerstoff aufnimmt und an dieses dafür 1 At. Wasserstoff abgiebt, wodurch dann Benzoësäure und Tolyloxydhydrat entstehen:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2\right)}_{\text{Tolylaldehyd}} + KO.HO = \underbrace{KO.(C_{12}H_5)C_2O_2,O}_{\text{benzoësaures Kali}} + \underbrace{HO.\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Tolyloxydhydrat}}$$

Es ist nicht zu verkennen, dass die zuletzt entwickelten Ansichten über die Zusammensetzung der Alkohole eine kräftige Stütze eben dadurch erhalten, dass sie für jene so einfache Umwandlung der Aldehyde in die Alkohole eine so einfache und befriedigende Erklärung geben. Ich halte es sogar für wahrscheinlich, dass sie sehr bald allgemeine Geltung erhalten werden. — Es sei hier noch bemerkt, dass dieser Auffassung gemäss das ölbildende Gas sich am besten als Methylhydrocarbonyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$, betrachten lässt, d. h. als ein Radical, welches zum Aldehyd, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, in ähnlicher Beziehung steht, wie das zweiatomige Kohlenoxyd, C_2O_2, zur zweiatomigen Kohlensäure, $(C_2O_2)O_2$, und welches bekanntlich auch darin eine gewisse Analogie mit dem Kohlenoxyd zeigt, dass es wie dieses unmittelbar zwei Atome Chlor bindet. Es gehören demnach, um mich eines gegenwärtig beliebten Ausdrucks zu bedienen, das ölbildende Gas und die Analoga dem Kohlenoxyd-Typus, die Alkohole, Aldehyde, Acetone und Säuren aber dem Kohlensäure-Typus an.

In Folge einer kürzlich von Wurtz gemachten, theoretisch sehr wichtigen Entdeckung hat man den Begriff der Bezeichnung „Alkohol" erweitern zu müssen geglaubt. Wurtz hat nämlich gefunden, dass das Vinyljodür-Jodwasserstoff, $C_4H_3J . HJ$ (s. S. 359 ff.), durch Behandlung mit trocknem essigsauren Silberoxyd seine beiden Jodatome unter Bildung von Jodsilber leicht gegen zwei Sauerstoffatome austauscht, und dass

hierbei ein neutraler ätherartiger Körper entsteht, welcher zwei Atome Essigsäure mit dem basischen Oxyd $C_4H_4O_2$ verbunden enthält. Wird derselbe mit Kalihydrat erhitzt, so bildet sich essigsaures Kali und das Hydrat jenes basischen Oxyds von der Zusammensetzung $C_4H_4O_2 . 2HO$, welches von Wurtz den Namen Glycol erhalten hat.

Wie man sieht, ist das Oxyd $C_4H_4O_2$ eine zweisäurige Basis, und steht in dieser Beziehung in einem ähnlichen Verhältniss zum Aethyloxyd, wie das zweisäurige Zinnoxyd zum einsäurigen Zinnoxydul, wobëi allerdings nicht zu übersehen ist, dass die ersteren beiden Oxyde: $C_4H_4O_2$ und C_4H_5O, verschiedene Radicale enthalten.

Die nicht zu verkennende Analogie, welche das Vinyljodür-Jodwasserstoff, das essigsaure Glycol und das Glycol hinsichtlich jener Umwandlungen mit dem Aethyljodür, dem essigsauren Aethyloxyd und dem Aethyloxydhydrat zeigen, haben Wurtz veranlasst, das Glycol zu der Classe der Alkohole zu zählen, und es, im Gegensatz zu den bisher bekannten Alkoholen, deren Oxyde je ein Atom Säure binden, einen zweisäurigen Alkohol zu nennen, eine Vorstellung, der sich, wie es scheint, mehrere andere Chemiker angeschlossen haben. Ich bin der Meinung, dass die hierdurch nothwendige Verallgemeinerung des Begriffs „Alkohole" nicht eine Vereinfachung unserer Ansichten herbeiführen, sondern eine Verwirrung derselben zur Folge haben wird. Als eine durchaus charakteristische Eigenschaft der Alkohole hat man bislang die Fähigkeit derselben erachtet, durch einfache Oxydation in Aldehyde und die beteffenden Säuren überzugehen. Eben weil dem Kresyloxydhydrat diese Eigenschaft fehlt, das isomere Tolyloxydhydrat aber sie besitzt, zählen wir das letztere, nicht aber jenes mehr zu den eigentlichen Alkoholen, und jemehr die Aussicht verschwindet, dass es gelingen werde, das dem Kresyloxydhydrat in jeder Beziehung so ähnliche Phenyloxydhydrat zu einem Aldehyd und einer Säure zu oxydiren, desto sicherer wird auch dieses noch aus der Classe der Alkohole gestrichen werden.

Diese nothwendigen Beziehungen scheint man übersehen zu haben, als man das Glycol einen zweisäurigen Alkohol nannte. Es ist weder versucht, noch auch nur der Möglichkeit gedacht worden, aus dem Glycol durch Oxydation ein Aldehyd zu erzeugen. Was aber die Wahrscheinlichkeit des Gelingens eines solchen Versuchs betrifft, so lässt sich mit ziemlicher Bestimmtheit voraussagen, dass es zwar gelingen werde, ein Atom Wasserstoff im Glycol durch Sauerstoff zu ersetzen, und dadurch entweder Essigsäurehydrat oder ein damit isomeres Homologon des Glycerins, nämlich die Verbindung $C_4H_3O_3 . 3HO$, zu erzeugen, aber dass ein Aldehyd auf diese Weise nicht entstehen wird.

Das Glycol wird daher mit Unrecht ein Alkohol genannt; wenigstens verdient es diesen Namen nicht mehr als das Tetramethylammoniumoxydhydrat oder andere Oxydhydrate, worin das Hydratwasser durch Säuren und der Sauerstoff der Basis durch die Haloide ausgetauscht werden kann. Dasselbe gilt von dem sogen. Benzolalkohol, $C_{14}H_6O_2 . 2HO$,

welcher zwar noch nicht isolirt ist, weil er bei den Versuchen, ihn abzuscheiden, in Wasser und Benzoylwasserstoff zerfällt, wovon jedoch Verbindungen, z. B. der sogenannte Essigsäure-Benzoläther, $C_{14}H_6O_2 \cdot 2\,(C_4H_3O_3)$, dargestellt sind, und welcher zu dem Tolyloxydhydrat genau in der nämlichen Beziehung steht, wie das Glycol zum Aethyloxydhydrat.

Da über die Beziehungen des Glycols und Benzolalkohols zu anderen verwandten Stoffen wie überhaupt über ihr chemisches Verhalten erst wenige Thatsachen vorliegen, so ist es vorerst unmöglich, mehr als eine blosse Vermuthung über die Constitution dieser interessanten Körper auszusprechen. — Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass das basische zweisäurige Oxyd in dem essigsauren Glycol und Benzoläther wirklich identisch ist mit den Aldehyden, deren Zusammensetzung sie haben, das erstere mit dem Essigaldehyd, das zweite mit dem Benzoylwasserstoff, für welche Annahme unter Anderem besonders der Umstand spricht, dass die Verbindungen des Benzoläthers aus dem Benzoylwasserstoff selbst sich darstellen lassen, — Benzoylwasserstoff: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, verwandelt sich durch Behandlung mit fünffach Chlorphosphor in die entsprechende Chlorverbindung $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2Cl_2$ (Chlorbenzol genannt) und diese beim Vermischen mit trocknem essigsauren Silberoxyd in Chlorsilber und essigsauren Benzoläther: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \,.\, 2\,(C_4H_3O_3)$ — und dass diese und andere Verbindungen des Benzoläthers (Benzoylwasserstoffs) bei den Versuchen, das Hydrat des letzteren zu gewinnen, jedenfalls in Folge der geringen Verwandtschaft desselben zum Wasser immer nur Benzoylwasserstoff liefern. — Wie es scheint, besitzt das Essigaldehyd etwas grössere Verwandtschaft zum Wasser, weshalb es eben gelungen ist, aus dem essigsauren Glycol (essigsaurem Aldehyd): $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \,.\, 2\,C_4H_3O_3$ durch Behandlung mit Kalihydrat das Glycol: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \,.\, 2\,HO$ (Aldehyddihydrat) zu gewinnen. Es wäre der Mühe werth, zu prüfen, ob Phosphorsäure oder andere durch ihre Verwandtschaft zum Wasser ausgezeichnete Substanzen aus dem Glycol direct das Aldehyd abscheiden.

Dass die Aldehyde nicht völlig indifferente Körper sind, sondern wirklich basische Eigenschaften besitzen, geht schon aus der Verbindungsfähigkeit derselben mit den sauren schwefligsauren Salzen hervor. Diese basischen Eigenschaften sind indessen sehr schwach und jedenfalls schwächer, als die der Oxyde der Alkoholradicale, weshalb die Aldehyde, so weit jetzt bekannt ist, direct sich nicht mit Säuren vereinigen, oder wenn eine solche directe Vereinigung unter günstigen Verhältnissen sich wirklich

ausführen lässt, gewiss noch weniger leicht und vollständig diese Verbindungen eingehen, als der Aether und die analogen Oxyde.

Wenn man, der obigen Auffassung gemäss, den Aether als das Monooxyd, das Aldehyd und Aceton als Dioxyde gepaarter Carbonylradicale betrachtet, so ist damit zugleich erklärt, weshalb ersterer nur ein Atom Säure, das Aldehyd aber zwei Säureatome neutralisirt. Man findet hier gerade wie bei den unorganischen Salzbasen, so wie ferner beim Tetraäthylantimonoxyd, $(C_4H_5)_4\,SbO$, und Triäthylantimondioxyd, $(C_4H_5)_3\,SbO_2$, und bei noch mehreren anderen organischen basischen Oxyden beobachtet ist, dass jedes Sauerstoffatom der basischen Oxyde je ein Säureatom der einbasischen Säuren zur Bildung neutraler Salze erfordert. Gewiss wird man dieselbe Erfahrung auch bei dem Aceton $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} C_2O_2$ und den Acetonen überhaupt machen, wenn man dahin gelangt, sie mit Säuren zu verbinden, wozu vielleicht am besten der von Wicke beim Benzoylwasserstoff versuchte Weg führt (Darstellung der Chlorverbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} C_2Cl_2$ mittelst Chlorphosphor und Umwandlung des letzteren in $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} C_2O_2\,.\,2\,(C_4H_3O_3)$ durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd).

Was im Obigen über den Missbrauch der Bezeichnung „Alkohole“ gesagt ist, sofern man nämlich das Glycol einen zweisäurigen Alkohol genannt hat, gilt in gleicher Weise von den sogenannten dreisäurigen Alkoholen, zu welchen unter anderen man das Glycerin rechnet. Das Glycerin, $C_6H_5O_3\,.\,3\,HO$, ist das Trihydrat eines dreibasischen oder dreisäurigen Oxyds, dem Eisenoxydhydrat, vergleichbar, verdient aber den Namen Alkohol eben so wenig wie letzteres, da es von den charakteristischen Eigenschaften der Alkohole keine besitzt.

Zwar lässt sich das Glycerin leicht in ein Aldehyd, das Acrolein: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$, und dann weiter in die zugehörige Säure, die Acrylsäure: $HO\,.\,(C_4H_3)\,C_2O_3$, verwandeln; allein diese Analogie mit den Alkoholen ist nur scheinbar, denn das Acrolein ist das Aldehyd des Allylalkohols: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\} C_2O\,.\,HO$, aber keineswegs das des Glycerins.

Es ist eine interessante Wahrnehmung, dass das basische Oxyd des Glycerins, $C_6H_5O_3$, die nämliche empirische Zusammensetzung hat, wie die Propionsäure. Es wäre sogar möglich, dass beide dasselbe entferntere Radical, nämlich Propionyl: $(C_4H_5)\,C_2$, besitzen, aber die drei Sauerstoffatome in verschiedener Weise gebunden enthalten. Wir nehmen an, dass von den drei Sauerstoffatomen der Propionsäure zwei Atome ganz besondere und andere Functionen haben wie das dritte, dass sie einen Bestandtheil des näheren Radicals $(C_4H_5)\,C_2O_2$ ausmachen und darin eine ähn-

liche Rolle spielen, wie die beiden Sauerstoffatome im Radicale des Uranoxyds, des Uranyls (U_2O_2), während in dem isomeren basischen Oxyd des Glycerins vielleicht alle drei Sauerstoffatome gleichen Werth haben, wie etwa die drei Sauerstoffatome im Eisenoxyd. Dies würde zugleich erklären, dass die Propionsäure einbasisch, das Glycerin aber dreibasisch resp. dreisäurig ist.

Es ist gar nicht unwahrscheinlich, dass neben dem Uranyloxyd (U_2O_2)Θ, noch ein dreisäuriges Uranoxyd, U_2O_3, existirt, welche beide sich dann hinsichtlich ihrer Sättigungscapacität gerade so zu einander verhalten würden, wie die Propionsäure zu dem Glycerin.

II.

Verbindungen der gepaarten Carbonylradicale.

Mit dem Namen Carbonyl bezeichne ich die aus zwei Atomen Kohlenstoff gebildete Atomgruppe (C_2). Wie die meisten anderen Elemente, und namentlich wie die Metalle, vereinigt sich das Carbonyl mit Wasserstoff und den Aetherradicalen zu gepaarten Radicalen, welche, gleich dem Carbonyl selbst, mit Sauerstoff und anderen negativen Elementen in verschiedenen Verhältnissen zusammentreten, jedoch stets so, dass sich in diesen Verbindungen die Zahl der positiven Paarlingsatome und der negativen Atome zu der Zahl „zwei" oder zu „vier" ergänzt, so dass also die Verbindungen sich auf die Zusammensetzung des zweiatomigen Kohlenoxyds (C_2O_2) oder der zweiatomigen Kohlensäure (C_2O_4) zurückführen lassen. Von allen jenen Radicalen ist bis jetzt noch keins isolirt worden.

Die wichtigsten dieser Verbindungen sind die Säuren, welche man unter dem Namen „fette Säuren und aromatische Säuren" zusammenzufassen pflegt, nämlich die Säuren, deren Hydrate aus den Alkoholen durch Austausch von zwei Atomen Wasserstoff gegen zwei Atome Sauerstoff entstehen, oder wenigstens in diesem Sinne auf Alkohole sich zurückführen lassen, ferner die Aldehyde und Acetone, deren rationelle Zusammensetzung und deren Beziehungen zu jenen Säuren bereits Seite 569 besprochen sind.

Wie oben Seite 567 erörtert ist, lassen sich auch die Alkohole als Oxydhydrate ähnlicher gepaarter Carbonylradicale betrachten, und es würde diese Auffassung, wenn sie sich als richtig erweisen sollte, gewiss viel zur Vereinfachung unserer Vorstellungen über den inneren Zusammenhang der vier so nahe verwandten Körperclassen: der Alkohole, Aldehyde, Acetone und zugehörigen Säuren, beitragen. Vorläufig halten wir jedoch noch an der Ansicht fest, dass die einzelnen Kohlenstoffatome der Alkohole gleichwerthig sind.

Ameisensäure (Hydrocarbonsäure).

Formylsäure. — Zusammensetzung: $HO.HC_2O_3$. — Sie wurde schon im Jahre 1761 von Marggraf als besondere Säure erkannt; ihre Zusammensetzung und ihre wichtigsten chemischen Beziehungen sind

jedoch erst viel später von Berzelius, Liebig, Döbereiner u. A. festgestellt.

Sie findet sich in der organischen Natur fertig gebildet, in ziemlich concentrirtem Zustande in den Ameisen, in welchen sie auch zuerst beobachtet ist, und welche diese Säure, wenn sie gereizt werden, ausspritzen, ferner in dem Körper und namentlich den Haaren der Processionsraupe, sowie in verschiedenen Secreten des menschlichen Körpers; dann auch im Pflanzenreich, z. B. in den Nadeln der Fichten, und dem käuflichen Terpentinöl. Ausserdem tritt sie als ein sehr häufiges Oxydations- überhaupt Zersetzungs-Product der verschiedenartigsten organischen Stoffe auf, deren einige sich zur künstlichen Darstellung derselben besonders eignen.

Die Ameisensäure ist im wasserfreien Zustande noch nicht bekannt. Das Ameisensäurehydrat ist eine farblose klare, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von stark saurem Geruch und Geschmack, mit Wasser ohne Wärmeentwickelung und ohne Condensation, so wie auch mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Es hat 1,223 specif. Gew. (H. Kopp), siedet bei 98,5°C. (Liebig), bei 105,4°C. (Kopp). Seine Dampfdichte, bei 216°C. bestimmt, ist von Bineau gleich 1,61 gefunden, welche Zahl mit der für eine Verdichtung auf 4 Volumina berechneten ziemlich gut übereinstimmt. Die Bestimmungen seiner Dampfdichte bei einer Temperatur von nur 118° C. geben eine andere, zu hohe Zahl, nämlich 2,14, welche einer Condensation auf 3 Volumina entspricht. Bei — 1°C. krystallisirt es in glänzenden Blättchen, die bei + 1°C. wieder schmelzen. Es wirkt in hohem Grade ätzend, so dass ein Tropfen davon, auf die Haut gebracht, ein Anschwellen der Stelle verursacht und einen weissen Fleck erzeugt, welcher heftig schmerzt und zuletzt in Eiterung übergeht; daher auch das Jucken derjenigen Stellen der Haut, auf welche die Ameisen ihre ätzende Flüssigkeit ausgespritzt haben. Der Dampf der siedenden Säure brennt mit bläulicher Flamme.

Unter den zahlreichen Darstellungsmethoden der unter den mannigfachsten Verhältnissen sich bildenden Ameisensäure giebt es nur eine einzige, welche in verhältnissmässig kurzer Zeit und ohne Verlust leicht grosse Mengen derselben liefert. Diese Methode ist von Berthelot beschrieben und gründet sich auf das Verhalten der Oxalsäure, in höherer Temperatur sich in Kohlensäure und Ameisensäure zu verwandeln:

$$\underbrace{2\,(HO\,.\,C_2O_3)}_{\text{Oxalsäure}} = 2\,CO_2 + \underbrace{HO\,.\,HC_2O_3}_{\text{Ameisensäure}}$$

Diese Zersetzung, welche die Oxalsäure auch dann, wenn man sie mit Sand gemengt, in einer Retorte erhitzt, immer nur partiell erleidet, erfolgt nach Berthelot's Beobachtung schon bei 100°C. vollständig, wenn sie mit Glycerin gemengt ist, welches letztere dabei selbst gar keine Veränderung erfährt.

Man vermischt in einer 2 Liter haltenden Retorte 1 Kilogramm käuflicher, krystallisirter Oxalsäure mit 1 Kilogramm syrupdickem Glycerin und 100 bis 200 Grammen Wasser, und erhitzt die Mischung gelinde, am besten im Wasserbade (die Temperatur darf 100° C. kaum übersteigen). Alsbald erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure, und nach 12 bis 15 Stunden ist alle Oxalsäure zersetzt. Von der gebildeten Ameisensäure geht nur ein kleiner Theil mit etwas Wasser in die Vorlage über; fast die ganze Menge befindet sich in dem Glycerin aufgelöst. Um sie daraus abzuscheiden, giebt man $^1/_2$ Liter Wasser in die Retorte und destillirt anhaltend unter steter Ersetzung des verdampfenden Wassers, bis etwa 6 bis 7 Liter Flüssigkeit übergegangen sind, die dann fast alle Ameisensäure enthalten. Das rückständige Glycerin kann, nachdem es entwässert ist, zur Umwandlung neuer Mengen Oxalsäure in Ameisensäure ganz in derselben Weise dienen. Man erhält so etwa ein Drittel vom Gewicht der angewandten Oxalsäure an Ameisensäurehydrat, fast genau so viel, als der Theorie nach erhalten werden müsste.

Durch Neutralisation jener sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, Abdampfen der Salzlösung zur Trockne und Destillation des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure (7 Thle. Natronsalz, 10 Thle. Schwefelsäure und 4 Thle. Wasser) erhält man eine ziemlich concentrirte wässerige Ameisensäure. Eine concentrirtere Schwefelsäure anzuwenden, ist nicht rathsam, weil hierdurch die Ameisensäure leicht zersetzt wird. — Das reine Ameisensäurehydrat wird am besten durch Zerlegung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoffgas dargestellt. Man bringt fein gepulvertes und scharf getrocknetes ameisensaures Bleioxyd in ein Glasrohr, von der Weite der gewöhnlichen Verbrennungsröhren, verbindet dasselbe mit einem guten Kühlapparat und leitet vollkommen trocknes Schwefelwasserstoffgas hindurch. Es entsteht Schwefelblei und Ameisensäurehydrat, welches durch gelindes Erwärmen nach beendeter Zersetzung in dem Gasstrom leicht abdestillirt, und nachher durch kurzes Aufkochen vom Schwefelwasserstoff befreit werden kann. Es bildet sich bei jener Zersetzung leicht, und besonders wenn das Bleisalz noch während derselben zu stark erwärmt wird, eine kleine Menge eines flüchtigen, in Wasser unlöslichen schwefelhaltigen festen Körpers von unangenehmem Geruch, welcher dann mit der Ameisensäure überdestillirt, vielleicht Formylsulfid: HC_2S_3 (Wöhler).

Nach Heintz lässt sich das Ameisensäurehydrat auch durch Behandlung seiner Salze mit Chlorschwefel (SCl) darstellen, dadurch, dass man 4 Aeq. eines trocknen ameisensauren Salzes mit 4 Aeq. Wasser mischt, dann nach und nach 3 Aeq. Chlorschwefel hinzufügt, und die Mischung im Oelbade auf 110° bis 120° C. erhitzt. Das überdestillirende Ameisensäurehydrat, über trocknes ameisensaures Bleioxyd rectificirt, ist völlig rein. Ohne jenen Zusatz von Wasser würde die Hälfte der Ameisensäure unter Bildung von Kohlenoxyd zerstört werden. Obige Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$4\,(MO\,.\,HC_2O_3) + 4\,HO + 3\,SCl = 4\,(HO\,.\,HC_2O_3) + MO\,.\,SO_3 + 3\,MCl + 2\,S.$$

Eine der gebräuchlichsten Darstellungsmethoden der Ameisensäure war bisher, Zucker oder Stärke mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zu destilliren; doch ist die Ausbeute verhältnissmässig wenig ergiebig, da man wegen des Aufschäumens der Masse sehr grosser Gefässe bedarf, um kleine Mengen zu destilliren. Nach Döbereiner erhitzt man die Lösung von 1 Thl. Zucker in 2 Thln. Wasser mit 3 Thln. fein gepulvertem Braunstein in einer kupfernen Blase, welche aus dem angegebenen Grunde das fünfzehnfache Volumen des zu destillirenden Gemenges haben muss, auf 60° C., und fügt dann unter beständigem Umrühren zunächst den dritten Theil einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser hinzu, worauf sogleich eine lebhafte Einwirkung erfolgt. Bei dieser stürmischen Reaction entweicht mit dem Kohlensäuregas viel Ameisensäuredampf, weshalb man die Blase möglichst rasch durch den Helm mit dem Kühlrohr verbinden muss. Wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, bringt man noch die zwei anderen Drittel der verdünnten Schwefelsäure in die Blase, rührt die Masse tüchtig durch einander und destillirt fast bis zur Trockne. Die übergegangene verdünnte Säure enthält noch ein flüchtiges Oel (Furfurol, künstliches Ameisenöl) beigemengt, welches nach dem Neutralisiren mit Kreide oder Soda beim Abdampfen der Salzlösung sich verflüchtigt.

Nach einer anderen Vorschrift erhitzt man ein Gemenge von 1 Thl. Stärke, 4 Thln. Braunsteinpulver und 4 Thln. Wasser in einer kupfernen Blase durch Strohfeuer so weit, dass die Masse sich aufzublähen beginnt. Man setzt alsdann den Helm auf und lässt etwa 4½ Thle. Flüssigkeit überdestilliren. — Nach Emmet erhält man Ameisensäure auch ohne Anwendung von Braunstein, wenn man 1 Volum. Roggen, Weizen oder Hafer in ganzen Körnern, oder gestossenen Mais in einer gläsernen oder kupfernen Retorte, die etwa fünf Mal so viel fassen muss, als die Gesammtmischung beträgt, mit 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser bis zum Kochen erhitzt, und wenn die Masse durch und durch geschwärzt ist, noch 1 Vol. Wasser hinzufügt. Nachdem alsdann 1 Vol. Flüssigkeit, ziemlich concentrirte reine Ameisensäure, abdestillirt ist, wird die Vorlage gewechselt, dem Rückstande noch 1 Vol. Wasser hinzugefügt, und weiter destillirt. Dieses letzte Destillat enthält oft schwefelige Säure beigemengt, von welcher es durch Schütteln mit Bleisuperoxyd in der Kälte leicht befreit werden kann.

Um die Ameisensäure aus den Ameisen zu gewinnen, zerquetscht man dieselben (am besten die rothen Waldameisen) mit Wasser, presst davon die saure Flüssigkeit ab und destillirt. — Man erhält die Säure ferner durch Destillation von Weinsäure (10 Thle.) mit Braunstein (14 Thle.) und Wasser (40 Thle.) aus einer geräumigen Retorte; durch Kochen von Chloroform mit alkoholischer Kalilauge, $HC_2Cl_3 + 4\,KO = KO\,.\,HC_2O_3 + 3\,KCl$, auf gleiche Weise auch aus Chloressigsäure und

Chloral; ferner durch Erhitzen von Holzgeist mit concentrirter Salpetersäure, oder durch Oxydation desselben auf Kosten des Sauerstoffs der Luft bei Gegenwart von Platin, $HO . C_2 H_3 O + 4 O = HO . HC_2 O_3 + 2 HO$; auch durch Erhitzen von Holzgeist mit Natronkalk.

Theoretisch interessant ist die Bildungsweise der Ameisensäure aus der Blausäure durch Kochen mit Kalilauge oder verdünnten Säuren, wobei letztere mit drei Atomen Wasser in Ameisensäure und Ammoniak zerfällt:

$$\underbrace{HC_2N}_{\text{Cyanwasserstoff}} + KO . 3HO = \underbrace{KO . HC_2 O_3}_{\text{ameisens. Kali}} + H_3N$$

$$\underbrace{HC_2N}_{\text{Cyanwasserstoff}} + 5HO . SO_3 = \underbrace{HO . HC_2 O_3}_{\text{Ameisensäure}} + H_4NO . SO_3.$$

Dasselbe gilt in fast noch höherem Grade von der kürzlich von Berthelot gemachten Beobachtung, dass sich die Ameisensäure unmittelbar aus Kohlenoxyd und Wasser erzeugen lässt, wenn man nämlich angefeuchtetes Kalihydrat in einem mit Kohlenoxydgas gefüllten und darauf hermetisch verschlossenen Kolben mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Die Vereinigung geht auch schon bei niederer Temperatur vor sich, erfordert aber dann eine noch längere Zeit: $2CO + KO . HO = KO . HC_2 O_3$.

Die Ameisensäure ist eine viel weniger beständige Säure, als die homologe Essigsäure, sie wird durch verschiedene Oxydationsmittel leicht und meist vollständig in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Diese Zersetzung bewirkt Platinmohr unter Wärmeentwickelung, wenn es unter Zutritt von Luft mit wässeriger Ameisensäure befeuchtet wird; ferner Jodsäure und Ueberjodsäure unter Freiwerden von Jod (die Gegenwart der kleinsten Menge von Blausäure verhindert jene oxydirende Wirkung der Jodsäure selbst beim Kochen), Mangan- und Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure; auch die Oxyde der edlen Metalle, welche dabei zu Metall reducirt werden. Durch dies Verhalten, namentlich gegen rothes Quecksilberoxyd, welches beim Kochen mit einer Ameisensäure enthaltenden Flüssigkeit zu grauem metallischen Quecksilber wird, unterscheidet man die Ameisensäure leicht von der so ähnlichen Essigsäure. Quecksilberchlorid wird davon beim Kochen erst in Quecksilberchlorür verwandelt, später aber auch zu Metall reducirt.

Schwefelsäure zerlegt die Ameisensäure beim gelinden Erwärmen in Wasser und Kohlenoxyd ($HO . HC_2 O_3 + HO . SO_3 = 3HO . SO_3 + 2CO$), welches auf diese Weise leicht und in grosser Menge rein darzustellen ist. — Chlor zerstört das Ameisensäurehydrat ebenfalls unter Bildung von Chlorwasserstoff und Kohlensäure. — Ameisensaures Kali, mit Kalihydrat in einer Retorte mässig erhitzt, verwandelt sich unter Wasserstoffgas-Entwickelung in oxalsaures Kali: $KO . HC_2 O_3 = KO . C_2 O_3 + H$.

Ameisensäurehydrat mit cyansaurem Aethyloxyd gemischt, erzeugt unter heftiger Einwirkung und Kohlensäureentwickelung Aethylformoxylamid, $\left.\begin{array}{l}C_4H_5\\HC_2O_2\\H\end{array}\right\}N$.

Die Ameisensäure bildet das Anfangsglied der langen Reihe der homologen sogen. fetten Säuren, deren empirische Zusammensetzung man durch die allgemeine Formel $C_nH_nO_4$ auszudrücken pflegt. Sie unterscheidet sich von den übrigen Säuren dieser Reihe dadurch, dass sie als Paarling von Carbonyl ein einfaches Wasserstoffatom enthält, dessen Stelle bei den anderen Säuren durch zusammengesetzte Alkoholradicale vertreten ist. Sie besitzt von allen jenen homologen Säuren die stärksten Affinitäten zu den Basen, wie überhaupt die Affinität derselben mit der grösseren Zahl der hinzutretenden Kohlenstoff- und Wasserstoffatome abnimmt.

Die ameisensauren Salze sind ohne Ausnahme in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich, die meisten leicht und deutlich krystallisirbar. Sie werden am einfachsten durch Neutralisation der freien Säure mit den basischen Metalloxyden und deren kohlensauren Verbindungen erhalten. Die Ameisensäure bildet vorzugsweise neutrale Salze; diese zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser mit Hinterlassung theils von Metall, theils von kohlensaurem Metalloxyd.

Ameisensaures Kali. Das neutrale Salz, $KO.HC_2O_3$, ist schwer krystallisirbar und besitzt einen bitter-salzigen Geschmack. — Ein saures Salz, $KO.HC_2O_3 + HO.HC_2O_3 + x\,aq.$, erhält man nach Bineau durch Auflösen der neutralen Verbindung in heisser concentrirter Ameisensäure. Es scheidet sich beim Erkalten in Krystallnadeln ab, die an der Luft leicht zerfliessen, stark sauer schmecken und durch Auflösen in Wasser und Abdampfen einen Theil ihrer Säure verlieren.

Ameisensaures Natron, $NaO.HC_2O_3 + 2HO$, krystallisirt in rhombischen Tafeln mit zugeschärften Seitenflächen, oder platten vierseitigen Säulen, schmeckt bitter salzig, löst sich in 2 Thln. Wasser, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und lässt sich dann unter Ausgabe dieses Wassers ohne sonstige Veränderung eintrocknen. — Das saure Salz, $NaO.HC_2O_3 + HO.HC_2O_3 + x\,aq.$, wird wie das saure Kalisalz erhalten. Es scheidet sich im Vacuum in undeutlichen, zerfliesslichen, stark sauer schmeckenden Krystallen ab, die leicht einen Theil ihrer Säure abgeben.

Ameisensaures Ammoniumoxyd, $H_4NO.HC_2O_3$, schiesst beim Verdunsten der wässerigen Lösung in rechtwinkeligen zugespitzten Prismen an, die häufig federähnlich zusammenwachsen. Es löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliesst an der Luft; schmilzt bei 120° C. ohne Wasser abzugeben, verliert bei 140° C. etwas Ammoniak, und zersetzt sich bei 180° C. in Blausäure und Wasser. Es ist bemerkenswerth, dass

Blausäure und Wasser ihrerseits sich wieder in ameisensaures Ammoniak verwandeln.

Ameisensaurer Baryt, $BaO \cdot HC_2O_3$, krystallisirt in luftbeständigen rhombischen Säulen; es bedarf 4 Thle. Wasser zur Lösung, ist in Alkohol unlöslich.

Ameisensaurer Strontian, $SrO \cdot HC_2O_3 + 2HO$, bildet durchsichtige sechsseitige Säulen, welche dem rhombischen System angehören. Es ist luftbeständig, verliert aber sein Krystallwasser bei 100° C, und zerfällt dann zu einem weissen Mehl.

Ameisensaurer Kalk, $CaO \cdot HC_2O_3$, krystallisirt beim langsamen Verdampfen der Lösung in kleinen sechsseitigen Säulen mit zugespitzten Endflächen. Es bedarf gegen 10 Thle. kalten Wassers zur Lösung, ist in Alkohol unlöslich.

Ameisensaure Magnesia, $MgO \cdot HC_2O_3$, krystallisirt in büschelförmig zusammengehäuften feinen Nadeln von scharfem, hernach bitterem Geschmack. Es löst sich in 13 Thln. Wasser, in Alkohol nicht.

Ameisensaures Manganoxydul, $MnO \cdot HC_2O_3 + 2HO$, bildet röthliche, in 15 Thln. Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Tafeln, die in der Wärme zu weissem Pulver zerfallen. Ein Doppelsalz von ameisensaurem Manganoxydul und ameisensaurem Baryt krystallisirt beim Verdunsten der gemischten Salzlösungen aus.

Ameisensaures Zinkoxyd, $ZnO \cdot HC_2O_3 + 2HO$, kann durch Auflösen von Zink in Ameisensäure erhalten werden, krystallisirt in wasserhellen luftbeständigen Würfeln, löst sich ziemlich schwer in Wasser, nicht in Alkohol. Es erfordert 24 Thle. Wasser von 19° C. zur Lösung. Auch dieses Salz bildet mit ameisensaurem Baryt ein Doppelsalz, welches beim Verdampfen der gemischten Lösungen mit 2 Atomen Wasser krystallisirt.

Ameisensaures Bleioxyd, $PbO \cdot HC_2O_3$, krystallisirt in stark glänzenden, weissen, dem essigsauren Bleioxyd ähnlichen rhombischen Säulen von zusammenziehend süssem Geschmack. Es bedarf gegen 40 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung; in Alkohol ist es unlöslich, wodurch es sich von essigsaurem Bleioxyd unterscheidet und trennen lässt. Das ameisensaure Bleioxyd bildet mit salpetersaurem Bleioxyd ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $PbO \cdot NO_5 + 2(PbO \cdot HC_2O_3) + 2HO$. Man erhält dasselbe durch Auflösen einer ziemlich bedeutenden Quantität ameisensaures Bleioxyd in einer heissen, fast gesättigten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd. Beim Erkalten krystallisirt das in kaltem Wasser schwer lösliche Doppelsalz in grossen hellen, luftbeständigen rhombischen Tafeln, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, ohne die Form zu ändern. Bei stärkerem, aber allmäligem Erhitzen zersetzt es sich unter Ausgabe von Untersalpetersäure und mit Hinterlassung von Bleioxyd; beim schnellen Erhitzen verpufft es, jedoch ohne Feuererscheinung. Es kann nicht umkrystallisirt werden (Lucius).

Ameisensaures Kupferoxyd, $CuO \cdot HC_2O_3 + 4HO$, krystal-

lisirt in grünlich blauen, durchsichtigen regelmässigen Säulen, die an warmer Luft verwittern. Es bedarf gegen 8 Theile kaltes Wasser, von Alkohol 400 Thle. zur Lösung. Es bildet mit einem und zwei Atomen ameisensauren Baryt Doppelsalze, welche mit vier Atomen Wasser krystallisiren, wenn man die nach dem Atomverhältniss bereiteten Mischungen beider Salze eindampft.

Ameisensaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O . HC_2O_3$. Quecksilberoxyd wird von kalter Ameisensäure, welche etwa 10 Procent wasserfreie Säure enthält, zu ameisensaurem Quecksilberoxyd aufgelöst, aber schon nach wenigen Minuten beginnt die Zersetzung dieses Salzes in Kohlensäure, Ameisensäurehydrat und ameisensaures Quecksilberoxydul, welches letztere dabei sich in Krystallen abscheidet. Rascher und vollständiger geschieht diese Umwandlung, wenn man jene in der Kälte frisch bereitete Lösung des ameisensauren Quecksilberoxyds gelinde erwärmt, wobei sie unter lebhafter Kohlensäureentwickelung zu einer glimmerartigen glänzenden Masse von ausgeschiedenem Oxydulsalz erstarrt. Die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich: $4(HgO . HC_2O_3) = 2(Hg_2O . HC_2O_3) + HO . HC_2O_3 + 2CO_2$. Jene Krystallmasse besteht aus schneeweissen, glänzenden, fettig anzufühlenden, zarten, mikroskopischen vier- und sechsseitigen Tafeln von anfangs salzigem, hernach metallischem Geschmack. Das Salz ist unlöslich in Alkohol und Aether und auch in Wasser sehr schwer löslich; es bedarf 520 Thle. Wasser von 17° C. zur Lösung. Beim Erwärmen, selbst schon durch einen starken Stoss, auch durch das Licht zersetzt es sich in Quecksilber, Ameisensäure und Kohlensäure.

Ameisensaures Quecksilberoxyd entsteht nach Liebig durch Behandlung von fein gepulvertem Quecksilberoxyd mit Ameisensäurehydrat, worin es sich zu einer syrupartigen Flüssigkeit löst, die im Vacuum über Schwefelsäure zu einer weissen, krystallinisch körnigen Masse eintrocknet. Bei der geringsten Erwärmung erleidet es die oben angegebene Zersetzung.

Ameisensaures Silberoxyd, $AgO . HC_2O_3$, entsteht durch Auflösen von frisch bereitetem kohlensauren Silberoxyd in kalter wässeriger Ameisensäure, und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in der Kälte über Schwefelsäure, in durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen ab, die sich besonders im feuchten Zustande schon im Dunkeln, aber schnell am Lichte schwärzen. Auch beim Vermischen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und ameisensaurem Kali scheidet es sich in kleinen, schneeweissen, glänzenden Krystallen ab, die unter dem Mikroskop als rhombische sechsseitige Tafeln erscheinen. Beim Erwärmen zerlegt es sich leicht und vollständig in metallisches Silber und Kohlensäure unter Freiwerden von Ameisensäure.

Das Eisenoxydsalz wird durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in kalter Ameisensäure als eine braungelbe, stark saure Flüssigkeit erhalten, welche beim Abdampfen eine rothbraune zerfliess-

liche Krystallmasse giebt, beim Kochen aber fast alles Oxyd als basisches Salz fallen lässt. — Das Thonerdesalz krystallisirt schwierig und zerfliesst an der Luft. Die Lösung wird beim Kochen nicht gefällt. — Das Nickeloxydulsalz bildet grüne, büschelförmig zusammengehäufte Nadeln, das Kobaltoxydulsalz rosenrothe undeutliche Krystalle. — Das Kadmiumoxydsalz krystallisirt mit 2 At. Wasser in Würfeln und Rhombendodekaëdern, verliert das Krystallwasser nur schwierig, und zersetzt sich bei starkem Erhitzen dann plötzlich mit Hinterlassung von Kadmiumoxyd.

Ameisensaures Methyloxyd, $C_2H_3O . HC_2O_3$, ist eine wasserhelle, sehr flüchtige, mit Wasser nicht mischbare, leichte Flüssigkeit von nicht sehr angenehmem ätherartigen Geruch. Es hat 0,998 specif. Gewicht, siedet bei 33,4° C. (bei 760^{mm} Barometerstand). Seine Dampfdichte ist gleich 2,084 gefunden (berechnet 2,073). Es ist isomer mit dem Essigsäurehydrat und hat auch dieselbe Dampfdichte, aber einen viel niedrigeren Siedepunkt.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen schwefelsaures Methyloxyd (s. S. 249) und trocknes gepulvertes ameisensaures Natron, in einer mit möglichst kalt gehaltenem Kühlapparat verbundenen Retorte, im Wasserbade erhitzt. Man rectificirt das Destillat, um es von einem Gehalt von etwa noch beigemengtem schwefelsauren Methyloxyd zu befreien, über ameisensaures Natron, und destillirt das Product nochmals mit eingesetztem Thermometer aus einer trocknen Retorte. — Auch beim Erhitzen von Holzgeist mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wird ameisensaures Methyloxyd neben anderen Producten (Methylal, Ameisensäure u. s. w., s. S. 242) gebildet. — Durch Destillation einer Mischung von Schwefelsäure, Holzgeist und ameisensaurem Salz soll es nicht erhalten werden können.

Das ameisensaure Methyloxyd absorbirt trocknes Chlor, besonders unter dem Einflusse des Sonnenlichtes mit grosser Begierde, wobei Chlorwasserstoff frei wird; nach und nach jedoch verlangsamt sich der Process, und besonders das letzte Wasserstoffatom widersteht der Einwirkung des Chlors ziemlich lange. Um allen Wasserstoff durch Chlor zu substituiren, ist bei Anwendung von etwa 25 Grammen vierzehntägige Behandlung mit überschüssigem Chlorgas unter Mitwirkung des stärksten Sonnenlichtes erforderlich. Die Zersetzung ist vollendet, wenn nach mehrtägigem Stehen im Sonnenlichte die gelbe Farbe des in der Flasche eingeschlossenen Chlors an Intensität nicht mehr abnimmt. Das ameisensaure Methyloxyd ist dann in ein gelb gefärbtes Liquidum verwandelt, welches beim Erhitzen in einer trockenen Retorte zuerst das aufgelöste Chlor und Salzsäuregas ausgiebt, dabei sich vollkommen entfärbt, und später bei 176° C. ins Sieden kommt. Der grösste Theil des Products geht zwischen 176° und 190° C. über, und wird gesondert aufgefangen. Dieses Destillat wird wiederholt rectificirt und dazu immer das zuerst

Uebergehende verwandt, bis man eine zwischen 180° und 185° C. siedende Flüssigkeit erhält. Sie ist gechlortes ameisensaures Methyloxyd, worin aller Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht ist.

Chlorameisensaures (chlorkohlensaures) Trichlormethyloxyd: $C_2Cl_3O \cdot ClC_2O_3$. Diese Flüssigkeit besitzt einen stark erstickenden Geruch, ist in Wasser unlöslich und sinkt darin unter. Ihr specif. Gewicht ist 1,724 bei 12° C. Sie siedet, wie bemerkt, zwischen 180° und 185° C., und lässt sich unverändert überdestilliren. — In Alkohol und Methyloxydhydrat löst sie sich unter starker Erhitzung auf und verwandelt sich damit in Salzsäure und chlorkohlensaures Aethyloxyd resp. Methyloxyd, welches hernach auf Zusatz von Wasser niederfällt:

$$\underbrace{C_2Cl_3O \cdot ClC_2O_3}_{\text{gechlortes ameisens. Methyloxyd}} + 2(C_4H_5O \cdot HO) = 2\underbrace{(C_4H_5O \cdot ClC_2O_3)}_{\text{Chlorkohlensaures Aethyloxyd}} + 2HCl$$

Das gechlorte ameisensaure Methyloxyd verhält sich demnach gegen Alkohol und Holzgeist gerade so wie reines Chlorkohlenoxyd (s. S. 164 und 255); und in der That hat es nicht nur dieselbe relative Zusammensetzung wie dieses, sondern lässt sich auch durch Erhitzen, indem man den Dampf desselben durch eine auf 320° bis 350° C. erhitzte Röhre treibt, grade auf in Chlorkohlenoxyd verwandeln: $C_2Cl_3O \cdot ClC_2O_3 = 4CClO$. Dieses letztere Verhalten giebt Aufschluss über die Natur jener Verbindung. Da bei der Einwirkung von Chlor auf ameisensaures Methyloxyd und nach erfolgter Substitution des letzten Wasserstoffatoms die resultirende Verbindung nicht wirklich Chlorkohlenoxyd ist, die molekulare Gruppirung der constituirenden Atome also eine andere sein muss, so liegt es am nächsten zu vermuthen — und Nichts steht dieser Annahme entgegen — dass sie noch dieselbe sei, wie im ameisensauren Methyloxyd selbst. Aber die Stabilität der Verbindung ist durch den Substitutionsprocess so sehr vermindert, und der Zusammenhalt zwischen den neuen Atomen in dem Grade gelockert, dass es nur eines Anstosses bedarf, um der Gruppirung der Atome eine andere Richtung zu geben und die Verbindung wirklich in Chlorkohlenoxyd umzuwandeln. Diese Umwandlung bewirkt eine blosse Temperaturerhöhung auf 350° C., und es ist wahrscheinlich, dass dieselbe auch der Bildung des Chlorkohlensäureäthers voraufgeht, wenn das gechlorte ameisensaure Methyloxyd mit Alkohol gemischt wird, vielleicht ebenfalls in Folge der hierbei stattfindenden bedeutenden Temperaturerhöhung.

Dass die Chlorameisensäure und Chlorkohlensäure identisch sind, halte ich für unzweifelhaft. Immerhin dürfte es der Mühe werth sein, zu versuchen, ob, wie zu erwarten steht, chlorkohlensaures Methyloxyd durch im *status nascens* befindlichen Wasserstoff, etwa durch Behandeln einer wässerig-alkoholischen Lösung von chlorkohlensaurem

ethyloxyd mit Zink und Schwefelsäure in ameisensaures Methyloxyd ergeht.

Wässerige Kalilauge, selbst concentrirte, wirkt merkwürdiger eise auch beim Erhitzen nur wenig auf das gechlorte ameisensaure Methyl-yd ein. Dagegen wird es von wässerigem Ammoniak unter starker irmeentwickelung zersetzt. Cahours giebt an, dass hierbei Chlorammo-im und Chloracetamid (?), $\left.\begin{matrix}(C_2Cl_3)C_2O_2\\ . H_2\end{matrix}\right\}N$, entstehen. Man sollte er erwarten, dass es sich mit 8 At. Ammoniak in Chlorammonium und rbamid (resp. Harnstoff) zerlegte: $C_2Cl_3O . ClC_2O_3 + 8 H_3N = 4 H_4NCl + 2(C_2O_2H_4N_2)$, zumal auch bei jener Bildung von Chlorammonium und Chloracetamid zwei Atome Sauerstoff, welche das chlor-eisensaure Trichlormethyloxyd mehr enthält, keine Verwendung den.

Intermediäre chlorhaltige Substitutionsproducte des ameisensauren ethyloxyds, worin nur ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch lor ersetzt vorkommen, sind bis jetzt noch nicht dargestellt.

Ameisensaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . HC_2O_3$ (Ameisenäther). ist eine farblose, angenehm gewürzhaft, dem Arrak ähnlich riechende üssigkeit von 0,9447 specif. Gew., mit Alkohol und Aether in jedem Verltnisse mischbar und auch in Wasser ziemlich löslich. Es soll nur 9 Thle. asser von 18° C. zur Auflösung bedürfen. Gleichwohl wird es durch Wasser s der alkoholischen Lösung gefällt. Seine Siedetemperatur ist 54,7° C. i 760mm Druck. Das specif. Gewicht seines Dampfes ist gleich 2,635 funden (ber. 2,506). Es ist isomer mit dem Propionsäurehydrat,) . $(C_4H_5)C_2O_3$, sowie auch mit dem essigsauren Methyloxyd, $C_2H_3O . (H_3) C_2O_3$.

Es bildet sich durch Destillation von Ameisensäurehydrat mit starn Alkohol, sowie auch aus gewöhnlicher concentrirter Ameisensäure, e man durch Erhitzen des Natronsalzes mit verdünnter Schwefelsäure hält, wenn man sie vor der Destillation mehrere Tage lang mit absoem Alkohol digerirt. — Zweckmässiger bedient man sich zu seiner rstellung des trocknen ameisensauren Natrons, indem man davon Thle. in einer tubulirten, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Rete mit einer Mischung aus 11 Thln. Schwefelsäurehydrat und 7 Thln. rken Alkohols übergiesst. In Folge der sogleich eintretenden lebhaf- Einwirkung destillirt schon ohne äussere Erwärmung ein grosser eil des Ameisenäthers über. Nachdem später durch gelindes Erhitzen Destillation vollendet ist, wird das Uebergegangene zur Entfernung r beigemengten freien Ameisensäure und des unveränderten Alkohols t Kalkmilch geschüttelt, die obenauf schwimmende ätherische Flüssigit abgehoben und in einem gut verschlossenen Gefässe mit Stücken von schmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, von denen durch lindes Erwärmen im Wasserbade das reine ameisensaure Aethyloxyd h leicht abdestilliren lässt.

Vielleicht weniger rein, aber in ziemlicher Menge, erhält man den Ameisenäther nach **Wöhler's** Vorschrift, wenn man ein inniges Gemenge von 10 Thln. Stärke und 37 Thln. sehr fein gepulvertem Braunstein mit einem Gemisch von 30 Thln. Schwefelsäurehydrat, 15 Thln. Wasser und 15 Thln. starken Alkohol so lange in gelindem Sieden erhält, als noch Ameisenäther übergeht, und das Destillat alsdann mit viel geschmolzenem Chlorcalcium versetzt, welches das beigemengte Wasser, wie den Alkohol bindet. Das ameisensaure Aethyloxyd wird nach einiger Zeit im Wasserbade davon abdestillirt, und das Uebergegangene dann nochmals mit Chlorcalcium entwässert.

Gleichwie die Oxalsäure beim Erhitzen mit Glycerin sich in Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt (s. S. 576), so liefert nach **Church's** die Aetheroxalsäure (s. S. 172), wie man sie aus dem Kalisalze durch Zusatz einer äquivalenten Menge Schwefelsäure erhält, beim Erwärmen mit Glycerin auf 100° C. ameisensaures Aethyloxyd, und zwar in sehr reichlicher Menge. Die Umwandlung, an welcher das Glycerin selbst keinen Antheil nimmt, geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underbrace{HO \,.\, C_2O_3 + C_4H_5O \,.\, C_2O_3}_{\text{Aetheroxalsäure}} = \underbrace{C_4H_5O \,.\, HC_2O_3}_{\text{ameisensaures Aethyloxyd}} + 2CO_2.$$

In Berührung mit Wasser, noch leichter durch die kohlensauren und ätzenden Alkalien, wird das ameisensaure Aethyloxyd in Ameisensäure und Alkohol zerlegt, woher es kommt, dass der nicht vollkommen entwässerte Ameisenäther sehr bald sauer reagirt.

Das ameisensaure Aethyloxyd absorbirt trocknes Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslichte, jedoch ohne erhebliche Wärmeentwicklung. Erst nach etwa zweistündigem Einleiten fängt Chlorwasserstoffsäure an sich daraus zu entwickeln, welche anfangs etwas Aethylchlorür beigemengt enthält, in Folge von dessen Bildung auch ein wenig Ameisensäure frei wird. Gegen Ende der Zersetzung muss die Flüssigkeit gelinde erwärmt, das Einleiten des Chlors aber noch so lange fortgesetzt werden, bis Salzsäuredämpfe nicht mehr auftreten; bei Anwendung von 100 Grm. Ameisenäther etwa 40 Stunden lang. Das hierdurch erzeugte Substitutionsproduct ist:

Ameisensaures Dichloräthyloxyd: $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O \,.\, HC_2O_3$. Um diese Verbindung aus jenem ölartigen Rohproduct rein abzuscheiden und zunächst von den beigemengten flüchtigeren Substanzen zu trennen, wird dasselbe in einer Retorte einige Zeit lang bis auf 90° C. erhitzt (eine nur wenige Grade höhere Temperatur würde Bräunung der Masse und Zersetzung bewirken), der Rückstand darauf mit Wasser geschüttelt, wodurch das Volumen bedeutend abnimmt, das Ungelöste noch einmal mit einer neuen Portion Wasser behandelt, und schliesslich über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

So gereinigt, bildet das ameisensaure Dichloräthyloxyd eine farblose, ölartige Flüssigkeit von gewürzhaftem bitteren Geschmack, welche Lackmus schwach röthet. Es hat bei 16° C. 1,261 specif. Gew., ist mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser unlöslich, wird aber dadurch langsam zersetzt unter Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure:

$$C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O \,.\, HC_2O_3 + 4HO = HO \,.\, HC_2O_3 + HO \,.\, C_4H_3O_3 + 2HCl.$$

Dieselbe Zersetzung, nur viel rascher, bewirkt wässerige Kalilauge. Seine Siedetemperatur hat nicht ermittelt werden können, da es sich schon unterhalb derselben, bei 105° C., unter Bräunung zersetzt.

Jene Umwandlung des Dichlorameisenäthers durch Wasser oder Alkalien, und namentlich das Auftreten von Ameisensäure unter den Zersetzungsproducten beweist, dass das Wasserstoffatom der Ameisensäure von der Einwirkung des Chlors unberührt geblieben ist, und die gleichzeitige Bildung von Essigsäure zeigt deutlich, dass die substituirende Wirkung des Chlors sich auf die beiden Wasserstoffatome des Aethyloxyds erstreckt hat, welche auch bei der directen Oxydation des Aethyloxyds und Alkohols zu Essigsäure der Einwirkung des Sauerstoffs zunächst erliegen.

Chlorameisensaures (chlorkohlensaures) Perchloräthyloxyd, $C_4Cl_5O \,.\, ClC_2O_3$ (Perchlorameisenäther), entsteht durch fortgesetzte Einwirkung von trocknem Chlorgas auf jenes zweifach gechlorte ameisensaure Aethyloxyd unter dem Einfluss des directen Sonnenlichtes. Man verfährt dabei so, dass man die Substanz in eine tubulirte Retorte von weissem Glas bringt, und während dieselbe vom starken Sonnenlichte beschienen wird, Chlor hindurchleitet. Sobald das Chlor anfängt, langsamer absorbirt zu werden, giesst man die Flüssigkeit in eine grosse mit trocknem Chlor gefüllte Glasflasche mit gut schliessendem Glasstopfen, und stellt diese ins helle Sonnenlicht. Wenn nach Verlauf eines oder mehrerer Tage alles Chlor verschluckt und Salzsäure an seine Stelle getreten ist, muss die Flasche aufs Neue mit Chlorgas gefüllt, und dies so oft wiederholt werden, bis die Farbe des Chlors nicht mehr verschwindet.

Man erhält so ein gelblich gefärbtes, rauchendes Liquidum, woraus unter gelindem Erhitzen durch einen Strom von trockner Kohlensäure das aufgelöste Chlor und Salzsäuregas ausgetrieben wird. Bei nachheriger Destillation geht der Perchlorameisenäther als farblose Flüssigkeit von starkem erstickenden Geruch, und scharfem unangenehmen, später saurem Geschmack über. Er siedet bei etwa 200° C. und kann in so gereinigtem Zustande unverändert destillirt werden. Sein specif. Gewicht beträgt 1,705 bei 18° C. Seine Dampfdichte ist gleich 9,31 gefunden (ber. 9,69).

Der Perchlorameisenäther hat gleiche Zusammensetzung wie das perchloressigsaure Perchlormethyloxyd, $C_2Cl_3O \,.\, C_4Cl_3O_3$, mit dem er auch in seinem chemischen Verhalten so grosse Aehnlichkeit besitzt,

dass man beide für identisch angesehen hat, was sie aber zuverlässig nicht sind.

Der Perchlorameisenäther ist eine sehr leicht zersetzbare Substanz; er lässt sich weder mit Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit, noch selbst mit Wasser, Alkohol und Holzgeist zusammenbringen, ohne eine durchgreifende Veränderung zu erleiden und mit diesen Agentien die Bestandtheile auszutauschen. Die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte sind genau dieselben, wie sie ein Gemenge von Chlorkohlenoxyd und Trichloracetoxylchlorür, $(C_2Cl_3)\,C_2O_2,Cl$, geben würde. Um so mehr verdient der Umstand Beachtung, dass der Perchlorameisenäther nicht nur dieselbe empirische Zusammensetzung hat, wie eine Verbindung von 1 At. Trichloracetoxylchlorür mit 2 At. Chlorkohlenoxyd:

$$\underbrace{C_6Cl_6O_4}_{\text{Perchlor-ameisenäther}} = \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2O_2,Cl}_{\text{Trichloracetoxyl-chlorür}} + \underbrace{2\,COCl}_{\text{Chlorkohlen-oxyd,}}$$

sondern auch wirklich in diese beiden Verbindungen zerfällt, wenn man seine Dämpfe durch eine zur Rothgluth erhitzte Röhre treibt.

An feuchter Luft wird der Perchlorameisenäther sauer, und mit Wasser zerlegt er sich sehr schnell und vollständig in Trichloracet[illegible]säure (Chloressigsäure), Kohlensäure und Salzsäure: $C_4Cl_5O\,.\,ClC$ [illegible] (oder $(C_2Cl_3)\,C_2O_2Cl + C_2O_2Cl_2) + 4\,HO = HO\,.\,(C_2Cl_3)\,C_2O_3 +$ [illegible] $+ 2\,HCl$. Ebenso wirkt Kalilauge, die ausserdem in Folge einer weiteren Zersetzung der gebildeten Trichloracetoxylsäure noch Chloroform und Ameisensäure als secundäre Producte erzeugt. — Alkohol und Holzgeist zerlegen den Perchlorameisenäther unter so starker Wärmeentwickelung, dass die Mischung leicht ins Sieden geräth, weshalb man letzteren [illegible] allmälig und tropfenweise zu dem Alkohol bringen darf. Auf nachherigen Zusatz von Wasser sieht man zwei Flüssigkeitsschichten sich sondern, deren obere aus salzsäurehaltigem Alkohol besteht. Die untere Schicht ist ein Gemenge von trichloracetoxylsaurem und chlorkohlensaurem Aethyloxyd (Methyloxyd), welche sich, da ihre Siedepunkte weit von einander entfernt liegen, durch fractionirte Destillation leicht von einander trennen lassen: $C_4Cl_5O\,.\,ClC_2O_3$ (oder $(C_2Cl_3)\,C_2O_2Cl + C_2O_2Cl_2) + 2\,(C_4H_5O\,.$ $HO) = C_4H_5O\,.\,(C_2Cl_3)\,C_2O_3 + C_4H_5O\,.\,C_2ClO_3 + 2\,HCl$.

Beim Eintragen von Perchloressigäther in wässeriges Ammoniak bewirkt jeder Tropfen desselben ein heftiges Zischen, und unter starker Wärmeentwickelung scheidet sich sogleich ein weisser Niederschlag aus, welcher aus Salmiak und Trichloracetoxylamid, $\left.\begin{matrix}(C_2Cl_3)\,C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (Chlor-acetamid), besteht. Die wässerige Lösung enthält kohlensaures Ammoniak. Eine gleiche Zersetzung bringt trocknes Ammoniakgas hervor, mit dem Unterschiede, dass dabei statt des kohlensauren Ammoniaks Carbamid, $CO\,(H_2N)$, entsteht.

So sehr auch jene Thatsachen die Annahme zu unterstützen [illegible]

nen, dass der Perchlorameisenäther aus einer losen Verbindung von 1 At. Trichloracetoxylchlorür mit 2 At. Chlorkohlenoxyd bestehe, so halte ich es doch nicht für wahrscheinlich, dass er eine andere Zusammensetzungsweise hat, als das auf analoge Weise entstandene und sich ähnlich verhaltende chlorameisensaure Trichlormethyloxyd, welches auch mit dem Chlorkohlenoxyd keineswegs identisch ist, obgleich es dessen Zusammensetzung hat, und gleiche Zersetzungsproducte liefert (s. S. 584). Aehnlich dem gechlorten ameisensauren Methyloxyd, hat gewiss auch das chlorameisensaure Perchloräthyloxyd noch dieselbe molekulare Gruppirung der constituirenden Elemente, wie die Verbindung, woraus es entstanden ist.

Ameisensaures Butyloxyd, $C_8H_9O . HC_2O_3$, ist eine angenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche bei etwa 100° C. siedet. Die Verbindung entsteht durch Erhitzen einer trocknen Mischung äquivalenter Mengen von butyloxydschwefelsaurem Kali und ameisensaurem Kali (Wurtz).

Ameisensaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O . HC_2O_3$. Wasserhelle, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, sehr ähnlich dem reifer Früchte. Es hat 0,874 specif. Gew. bei 21° C., siedet bei 114° C. In lufthaltigen Gefässen aufbewahrt, wird es bald sauer. Man erhält es am besten durch Destillation einer Mischung von 6 Thln. wasserfreiem ameisensauren Natron, 6 Thln. Schwefelsäure und 7 Thln. Amyloxydhydrat. Das Destillat wird mit Wasser vermischt, und die obere mit einer Pipette abgehobene Flüssigkeitsschicht nach einander mit kohlensaurem Natron und Wasser geschüttelt, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Hydrocarbonchlorid (Chloroform).

Formylchlorid. — Zusammensetzung: HC_2Cl_3. — Das Chloroform ist im Jahre 1832 fast gleichzeitig von Soubeiran und Liebig entdeckt.

Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, darin schnell zu Boden sinkendes, sehr flüchtiges Liquidum von angenehmem, süsslichem Geruch und Geschmack, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet bei 62° C. Es hat ein hohes specifisches Gewicht; dasselbe beträgt 1,50 bei 15,5° C., 1,5252 bei 0° C. Seine Dampfdichte ist gleich 4,192 gefunden (ber. 4,129). Ungeachtet seiner Flüchtigkeit ist es nur schwer entzündlich. Man kann der Flüssigkeit einen brennenden Körper nähern, ohne dass sie entflammt; bringt man aber kleinere Mengen davon in eine Spiritusflamme, so verbrennt sie mit leuchtender russender Flamme unter Ausgabe reichlicher Salzsäuredämpfe.

Das Chloroform bildet sich unter verschiedenen Umständen auf verschiedene Weise und aus mancherlei Verbindungen. Alkohol, Holzgeist, auch Aceton und essigsaures Kali, liefern es beim Erhitzen mit Chlorkalk in ziemlich grosser Menge, jedoch von verschiedenem Grade der Reinheit.

Am zweckmässigsten und gewiss auch am leichtesten rein gewinnt man es aus Alkohol. Zu dieser Darstellungsweise sind zahlreiche Vorschriften gegeben, von denen die folgende, nach Versuchen von Ramdohr, sich als die beste erwiesen hat. 15 Thle. (Pfund) Chlorkalk, welcher 22 bis 23 Proc. actives Chlor enthält, werden mit der vierfachen Menge Wasser in einer geräumigen kupfernen Destillirblase, die nur zur Hälfte von dieser Mischung angefüllt werden darf, sorgfältig angerührt, und nach zwölf- bis achtzehnstündigem Stehen mit 1,9 Thln. (30 Unzen) Alkohol von 0,845 specif. Gewicht versetzt. Die Mischung wird dann entweder durch Einleiten von erhitztem Wasserdampf erwärmt, oder dadurch, dass man die in einen etwas weiteren Behälter eingesetzte Blase von aussen mit Wasserdampf erhitzt. Bei etwa 80° C. beginnt eine lebhafte Reaction, und die Masse würde unfehlbar übersteigen, wenn man dann noch länger fortfahren wollte zu erhitzen. Sobald daher die ersten Tropfen Chloroform in der Vorlage erscheinen, muss das Zuleiten des Wasserdampfs unterbrochen werden. Die Destillation geht dann ununterbrochen von selbst weiter von Statten, und wenn sie ihr Ende erreicht hat, wird auch durch erneuertes Erhitzen kein Chloroform mehr erhalten. Die Quantität des so gewonnenen rohen Chloroforms, von dem das mit übergegangene Wasser abgehoben ist, beträgt 1 Thl. (1 Pfund), also etwas mehr als die Hälfte vom Gewicht des angewandten Alkohols. Das Product wird, falls das Destillat sauer reagirt, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, darauf mit reinem Wasser geschüttelt, dann durch geschmolzenes Chlorcalcium entwässert, hernach mit englischer Schwefelsäure geschüttelt, und schliesslich aus dem Wasserbade rectificirt, nachdem man es zuvor eine Zeitlang mit gepulvertem Braunstein in Berührung gelassen hat, welcher daraus die etwa durch die voraufgegangene Behandlung mit Schwefelsäure erzeugte und nun darin aufgelöste schweflige Säure entfernt.

Obiger Zersetzungsprocess ist ziemlich complicirt, so dass er sich nicht durch eine einfache chemische Gleichung ausdrücken lässt. Neben Chloroform entsteht noch Ameisensäure und Kohlensäure, welche sich grösstentheils mit dem freien Aetzkalk verbinden, den der Chlorkalk stets beigemengt enthält. Da das Atomgewicht des Alkohols etwa halb so gross ist, als das des Chloroforms, von letzterem aber im günstigsten Falle halb so viel gewonnen wird, als das Gewicht des angewandten Alkohols beträgt, so sind 4 At. Alkohol zur Bildung von 1 At. Chloroform erforderlich, und werden also von den 16 At. Kohlenstoff jener 4 At. Alkohol 14 Atome zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydirt.

Statt des Alkohols kann man sich auch des Holzgeistes oder des Acetons bedienen, welche man in annähernd demselben Gewichtsverhältnisse zu der Mischung von Chlorkalk und Wasser zu geben hat. Doch ist das aus diesen Verbindungen gewonnene Product viel weniger rein und auch viel schwieriger zu reinigen. — Nach Böttcher erhält man eine ziemlich grosse Ausbeute von Chloroform, wenn man gleiche Theile

krystallisirtes essigsaures Natron und Chlorkalk, innig gemengt, in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage über starkem Kohlenfeuer destillirt, bis kein Tropfen Flüssigkeit mehr übergeht. Das Destillat enthält noch wenig Chloroform, aber eine grosse Menge Aceton, aus deren Mischung Wasser ersteres in schweren Oeltropfen abscheidet. Die darüber stehende Lösung des Acetons in Wasser wird abgehoben und dann in einer Glasretorte von Neuem mit soviel Chlorkalk gemengt, dass daraus eine dicke breiartige Masse wird, wobei das Gemisch sich nicht unbedeutend erhitzt. Durch Destillation desselben erhält man jetzt eine reichliche Menge Chloroform, welches durch Wasser abgeschieden wird. Dieselbe Operation wird mit der obenauf schwimmenden wässerigen, noch Aceton haltigen Flüssigkeit ein- oder zweimal wiederholt, bis sich kein Chloroform mehr daraus erzeugt. Ein Pfund krystallisirtes essigsaures Natron soll auf diese Weise 4 Unzen Chloroform liefern, welches dann noch auf die oben angegebene Weise weiter gereinigt werden muss.

Andere Bildungsweisen des Chloroforms haben mehr ein theoretisches Interesse, und eignen sich weniger zur Gewinnung desselben. Es findet sich unter den chlorhaltigen Producten, welche durch Behandlung von Methylchlorür (s. S. 267) oder von Methylwasserstoffgas (s. S. 277) mit trocknem Chlorgas entstehen, und bildet sich auch durch das entgegengesetzte Verfahren aus dem Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, zugleich mit anderen noch wasserstoffreicheren Substitutionsproducten, wenn man denselben in verdünnter alkoholischer Lösung mit Wasserstoff im *status nascens* zusammenbringt, z. B. wenn man Zink und Schwefelsäure darauf einwirken lässt: $C_2Cl_4 + 2HO = HC_2Cl_3 + HCl$. — Chloroform ist ferner eines derjenigen Producte, welche sich bei der Zersetzung des Trichlormethylhydrocarbonoxyds, $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ (Chloral), und der Trichloressigsäure, $HO . (C_2Cl_3)C_2O_3$, durch Kali bilden, wobei ersteres in Chloroform und Ameisensuäre, $\left(\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2\right) + KO.HO = HC_2Cl_3 + KO . HC_2O_3$, letztere in Chloroform und Kohlensäure, $HO . (C_2Cl_3) C_2O_3 + KO = HC_2Cl_3 + 2 (KO . CO_2)$ zerfällt.

Das Chloroform findet eine ausgezeichnete Verwendung in der Medicin und namentlich bei chirurgischen Operationen durch seine merkwürdige Wirkung auf die Nerventhätigkeit. Wird nämlich auf eine grössere Oberfläche, z. B. auf den Zipfel eines Tuches, in kleiner Menge ausgegossenes, und dadurch rasch verdunstendes Chloroform zugleich mit atmosphärischer Luft eingeathmet, so erfolgt nach wenigen Minuten zeitweilige Bewusstlosigkeit, wie auch totale Gefühllosigkeit, so dass, während dieselbe andauert, die sonst schmerzhaftesten Operationen an den verschiedensten Körpertheilen ausgeführt werden können, ohne dass der Patient eine Empfindung davon hat. Leider hat sich dies Chloroformiren nicht immer als ganz gefahrlos erwiesen, indem Fälle vorliegen, wo auf das Einathmen des Chloroforms der Tod erfolgt ist. Es ist meist

sehr schwer, bei den einzelnen Fällen die Ursache hiervon nachzuweisen; aber man darf als gewiss annehmen, dass die Benutzung eines unrei[illegible] Chloroforms in den meisten Fällen einen solchen unglücklichen Ausg[illegible] herbeigeführt hat. Das käufliche und ganz besonders das aus dem [illegible] wöhnlichen Holzgeist (selbst einem sehr unreinen Product) gew[illegible] Chloroform enthält nämlich sehr häufig fremdartige flüchtige Körper [illegible] gemengt, welche beim längeren Einathmen sehr schädliche Wirkun[illegible] haben können. Solche Stoffe lassen sich leicht dadurch erkennen, [illegible] ein damit verunreinigtes Chloroform beim Ausgiessen auf ein Tuch [illegible] zwar gegen Ende der Verdunstung einen fremdartigen unangene[illegible] Geruch verbreitet, und dass dasselbe concentrirte Schwefelsäure [illegible] Schütteln mehr oder weniger stark färbt. Nicht selten ist Chlorwass[illegible] in dem käuflichen Chloroform enthalten, dessen Dämpfe beim Ein[illegible] eines solchen Chloroforms im höchsten Grade schädlich wirken m[illegible] Die Gegenwart von Chlorwasserstoff rührt ohne Zweifel von zu [illegible] Behandlung des Productes mit Schwefelsäure und vielleicht auch da[illegible] dass es von der Schwefelsäure einfach abgehoben und nachher [illegible] noch einmal rectificirt war, also leicht noch etwas Schwefelsäure be[illegible] mengt enthält. — Wie schon vorhin erwähnt, kann das Chloroform [illegible] leicht schweflige Säure enthalten, wenn man versäumt, das mit Schwe[illegible] säure behandelte Rohproduct vor der Rectification mit Braunstein [illegible] versetzen.

Andere weniger schädliche Verunreinigungen, resp. Verfälschun[illegible] des Chloroforms sind Aether und Alkohol, deren Gegenwart sich [illegible] dadurch zu erkennen giebt, dass ein damit versetztes Chloroform b[illegible] Schütteln mit Schwefelsäure oder noch besser mit Wasser an Volum[illegible] abnimmt. — Nach Geuther's Versuchen findet sich auch Vinylchlor[illegible] Chlorwasserstoff (das Oel des ölbildenden Gases) in käuflichem Chlorof[illegible] indessen übt diese Beimengung jedenfalls keinen nachtheiligen Ein[illegible] auf die Gesundheit aus. Es bleibt nur schwierig zu erklären, wie ge[illegible] diese Verunreinigung in das Chloroform gelangt.

Das reine Chloroform muss bis zum letzten Stadium seiner Ver[illegible] pfung den reinen süsslichen Chloroformgeruch haben, ohne bren[illegible] und unangenehmen Nebengeruch; es darf beim Schütteln mit conc[illegible] ter Schwefelsäure diese nicht färben, noch auch dabei an Volumen [illegible] nehmen, und beim Erwärmen mit einer Lösung von zweifach chrom[illegible] rem Kali und Schwefelsäure diese nicht grün färben. Endlich muss es [illegible] zu Ende der Destillation einen constanten Siedepunkt (62° C.) beh[illegible]

Das Chloroform löst Schwefel, Phosphor, Jod, Kautschuk und [illegible] schiedene andere Stoffe auf. Wegen der intensiv rosenrothen und [illegible] kelrothen Färbung, welche die kleinsten Mengen Jod ihm ertheilen, [illegible] net es sich besser wie die meisten anderen Lösungsmittel, um aus [illegible] ralwassern oder Mutterlaugen das durch vorausgegangenen Zusatz [illegible] rauchender Salpetersäure in Freiheit gesetzte Jod dem Auge sichtbar [illegible] machen.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Chloroform leicht und vollständig zersetzt in ameisensaures Kali und Chlorkalium, welches letztere dabei krystallinisch sich ausscheidet. Wässerige Kalilauge bewirkt, selbst bei anhaltendem Kochen, diese Umwandlung nur sehr unvollkommen: $HC_2Cl_3 + 4\,KO = KO\,.\,HC_2O_3 + 3\,KCl$.

In ähnlichem Sinne erfolgt die Zersetzung des Chloroforms, wenn man statt der alkoholischen Kali- oder Natronlösung Aethyloxyd-Kali oder -Natron anwendet; jedoch ist das Zersetzungsproduct ein anderes. Bringt man zu Chloroform nach und nach (wegen eintretender starker Erhitzung) die dreifach äquivalente Menge von trocknem gepulverten Aethyloxyd-Natron, so entsteht neben Chlornatrium eine flüchtige Flüssigkeit, die bei fractionirter Destillation erst Aether, dann viel Alkohol, und zuletzt ein bei 145°C. siedendes, farbloses Liquidum liefert, welches bei dieser Temperatur unverändert übergeht. Letztere Verbindung hat einen starken aromatischen Geruch, 0,8964 specif. Gewicht, ist in Wasser nur sehr wenig löslich, leicht entzündlich und bleibt bei — 18°C. noch flüssig. Sie ist nach der Formel $C_{14}H_{16}O_6$ zusammengesetzt und lässt sich demnach als eine Verbindung von Ameisensäure oder von einem damit isomeren dreisäurigen (resp. dreibasischen) Oxyd mit 3 At. Aethyloxyd $= C_2HO_3\,.\,3\,C_4H_5O$, betrachten. Man erhält dieselbe Verbindung leicht in grösserer Menge, wenn man eine Lösung von festem Kalihydrat (12 Unzen) in wasserfreiem Alkohol (3 Pfund), die längere Zeit mit Aetzkalk (20 Unzen) erhitzt war, allmälig mit Chloroform (6 Unzen) versetzt und anhaltend digerirt, dann die Flüssigkeit abdestillirt und der fractionirten Rectification unterwirft (Kay und Williamson).

Die Leichtigkeit, womit das Chloroform beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge sein Chlor an das Kalium abgiebt, lässt erwarten, dass ihm dasselbe auch durch alkoholische Silberlösung entzogen werde. Auffallender Weise findet aber durchaus keine Abscheidung von Chlorsilber statt, selbst nicht nach wochenlangem Stehen mit salpetersaurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung. — Auch destillirt das Chloroform von Kalium unverändert ab; es kann sogar mit Natrium in einer zugeschmolzenen Röhre bis 200°C. erhitzt werden, ohne sich zu verändern.

Leitet man den Dampf des Chloroforms durch eine glühende Röhre, so zerfällt es partiell in den Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, und Wasserstoffgas, grösstentheils aber in Kohle, Chlorwasserstoff und freies Chlor. — Lässt man es längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure stehen, so erfolgt partielle Zersetzung, an der Bildung von Chlorwasserstoff leicht erkennbar.

Erhält man Chloroform in einer tubulirten Retorte, deren Hals mit dem unteren Ende der Röhre eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden ist, unter beständigem Einleiten von trocknem Chlorgas, im Sieden, während die Retorte zugleich von directem intensiven Sonnenlichte beschienen wird, so verwandelt es sich leicht und vollständig unter Ausgabe von Chlorwasserstoff in den Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, welcher sich

durch fractionirte Destillation von dem flüchtigeren, etwa noch beigemeng- ten Chloroform trennen lässt. Es ist dies eine der besten Methoden zur Darstellung von grösseren Mengen dieses Körpers.

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Chloroform mit so viel verdünnter Schwefelsäure, dass das Chloroform durch das Wasser aus letzteren eben anfängt ausgeschieden zu werden, und trägt man in diese saure Mischung granulirtes Zink, so bewirkt der auf diese Weise im Status nascens mit ersterem in Berührung kommende Wasserstoff eine Substitution zunächst von 1 Atom Chlor, was man leicht daran erkennt, dass die Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure enthält. Selbstverständlich muss das Zersetzungsgefäss mit einem guten Kühlapparat, am besten mit dem unteren Ende des Kühlrohres verbunden sein, um die flüchtigen Producte möglichst zu condensiren. Das hierbei gebildete erste Substitutionsproduct ist das S. 263 beschriebene Chlormethylchlorür, welches sich durch fractionirte Destillation von dem noch beigemengten weniger flüchtigem Chloroform trennen lässt (Guthrie). Ob durch fortgesetzte Behandlung dieses Productes mit Zink und Schwefelsäure der Austausch seines Chlors gegen Wasserstoff noch weiter geht, und Methylchlorür oder Methylwasserstoff gebildet wird, verdient weiter untersucht zu werden. Nach Regnault entstehen alle diese Producte neben oder nach einander, wenn man die Entchlorung des Chloroforms in alkoholischer Lösung durch Kaliumamalgam bewirkt; dieselben bilden sich unter denselben Verhältnissen zugleich mit Chloroform aus dem Chlorkohlenstoff C_2Cl_4, den man wiederum als Endpunkt der Einwirkung von Chlor auf eine der genannten Substanzen erhält.

Jene wechselseitigen Beziehungen, in denen das Methylwasserstoff, Methylchlorür, Chlormethylchlorür, Chloroform und der Vierfach-Chlorkohlenstoff hinsichtlich ihrer Entstehungsweise zu einander stehen, weisen ziemlich unzweideutig darauf hin, dass diese fünf Verbindungen, obwohl in ihren allgemeinen Charakteren sehr verschieden, doch ein und derselben Familie angehören, dass sie die nämliche molekulare Gruppirung der Atome besitzen. Wie wäre es sonst denkbar, dass der Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, direct aus Methylchlorür und Chloroform entstehen, und dass umgekehrt die beiden letzteren aus jenem Chlorkohlenstoff durch einen eben so einfachen Process regenerirt werden können, wenn nicht jedes neu eintretende Wasserstoff- oder Chloratom genau die Stelle einnähme und ausfüllte, welche das eliminirte Atom zuvor eingenommen hat?

Offenbar walten die nämlichen Beziehungen ob zwischen dem Methylwasserstoff und den jenen Chlorüren entsprechenden Sauerstoffverbindungen: dem Methyloxyd, dem noch unbekannten Ameisensäure-Aldehyd, der Ameisensäure und der zweiatomigen Kohlensäure. Steht aber, kann man hier fragen, die Vorstellung, dass das Methylchlorür und Chloroform ähnliche Constitution haben, nicht in geradem Widerspruch mit der Annahme verschiedener Radicale (Methyl und Formyl) in beiden Verbindungen, von denen das eine sich nur mit einem Atom Chlor und an-

ren negativen Elementen verbindet, das andere davon drei Atome sättigt? Es ist hier wohl zu beachten, dass das Methylchlorür und Formylchlorid in ganz anderer Beziehung zu einander stehen, wie die Chloride heterogener einfacher unorganischer Radicale. Das Methyl und Formyl, obwohl sie eben so verschiedene Sättigungscapacitäten haben, wie etwa der Wasserstoff und das Silicium, stehen einander doch um ein Bedeutendes näher, als letztere. Jene beide sind Wasserstoffverbindungen des gemeinschaftlichen Carbonylradicals, und stehen zu diesem in dem nämlichen Verhältnisse, wie das Diäthylarsen und Tetraäthylarsen zu dem einfachen Element Arsen. Beide, das Carbonyl und das Arsen, nehmen für jedes Wasserstoff- oder Aethylatom, welches wir in ihre Verbindungen einführen, stets je ein Atom der negativen Elemente weniger auf, als sie für sich vermögen, wie dies S. 568 ausführlicher entwickelt ist. Ob wir daher die Verbindung C_2H_3Cl als Methylchlorür oder als Trihydrocarbonchlorür, und das Chloroform, HC_2Cl_3, als Formylchlorid oder als Hydrocarbonchlorid betrachten, ist ziemlich gleichbedeutend. Nehmen wir doch im Methylchlorür und Formylchlorid aus dem Grunde die Radicale Methyl und Formyl an, weil sie, wie die elmentaren Stoffe, als beständigere Atomgruppen Verbindungen mit den verschiedenen Elementen eingehen, und sich von dem einen auf das andere unverändert leicht übertragen lassen.

In allernächster Beziehung zum Chloroform stehen noch folgende Verbindungen, welche sich zum Theil als Abkömmlinge desselben betrachten lassen, jedenfalls aber der Classe obiger Carbonylverbindungen angehören.

Carbonperchlorid (Vierfach - Chlorkohlenstoff),

auch Kohlensuperchlorid und Zweifach-Chlorkohlenstoff genannt. — Zusammensetzung: C_2Cl_4. — Es ist eine in seinen äusseren Eigenschaften dem Chloroform sehr ähnliche farblose, in Wasser untersinkende, damit nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem gewürzhaften Geruch, welcher sehr an den des Chloroforms erinnert. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, hat 1,63 specif. Gewicht bei 0°C. (Pierre), siedet bei 78,1°C. (Pierre), ist für sich nicht entzündbar, verbrennt jedoch in der Weingeistflamme, welche es dabei stark röthet, unter Ausgabe von Kohlenstoff und Bildung von Chlorwasserstoff. Seine Dampfdichte beträgt 5,33 (Dumas).

Das Carbonperchlorid bildet sich aus verschiedenen Verbindungen, z. B. aus Methylwasserstoff, Methylchlorür, Chlormethylchlorür und Chloroform, auch aus dem Schwefelmethyl und dem Schwefelkohlenstoff durch directe Einwirkung des Chlors, wie dies zum Theil an den betreffenden Orten bemerkt ist. In allen diesen Fällen ist es das Endproduct der Zersetzung, gerade wie die correspondirende Kohlensäure als letztes Product der Verbrennung ähnlicher Stoffe auftritt. Zu seiner Darstellung

in grösseren Mengen sind das Chloroform und der Schwefelkohlenstoff das geeignetste Material.

Die Umwandlung des Chloroforms in jenen Chlorkohlenstoff ($HCCl_3$ + 2 Cl = C_2Cl_4 + HCl) gelingt am besten auf folgende Weise. Eine geräumige tubulirte Retorte von weissem Glas, deren aufwärts gekehrter Hals mit dem unteren Röhrenende eines mit Eiswasser gefüllten Liebig'schen Kühlapparates verbunden ist, wird höchstens zum zehnten Theil mit Chloroform gefüllt, und dann unter Erhitzen desselben trocknes Chlorgas eingeleitet. Die Zersetzung geht schon im zerstreuten Tageslichte, aber langsam, vor sich, rasch und vollständig dagegen, wenn die Retorte dem directen starken Sonnenlichte ausgesetzt wird, zumal wenn diese, wie angegeben, sehr weit im Bauche ist, wodurch nämlich die Mischung von Chlor- und Chloroformgas in möglichst weiter Ausdehnung von den Sonnenstrahlen getroffen wird. Die Umwandlung des Chloroforms in Chlorkohlenstoff ist als beendigt anzusehen, sobald aus dem oberen Theile des Kühlrohres chlorwasserstoffsaure Dämpfe nicht mehr entweichen. Da es indessen, wenigstens ohne Verlust zu erleiden, schwierig ist, die letzten Spuren des Chloroforms zu zerstören, so unterbricht man die Operation schon etwas früher, sobald nämlich die Menge des entweichenden Salzsäuredampfes sich sichtlich vermindert. Der Retorteninhalt wird nachher wiederholt mit Wasser geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man die Vorlage wechselt, sobald die Flüssigkeit den constanten Siedepunkt von 78°C. erreicht hat. Die ersten flüchtigeren Portionen des Destillats, welche neben Chlorkohlenstoff alles noch unveränderte Chloroform enthalten, können aufs neue mit Chlor behandelt werden, oder man kocht sie, wenn die Menge des Chloroforms gering ist, mit alkoholischer Kalilauge, welche letzteres zerstört, den Chlorkohlenstoff aber, der hernach durch Zusatz von Wasser sich abscheidet, unverändert lässt.

Auf gleiche Weise kann man den Chlorkohlenstoff, gemengt mit Chlorschwefel, aus Schwefelkohlenstoff erhalten. Um jedoch grössere Mengen davon mit dem geringsten Zeitaufwande aus diesem zu gewinnen, leitet man einen möglichst raschen Strom von trocknem Chlorgas in entwässerten Schwefelkohlenstoff, und von da weiter durch eine mit Porcellanstückchen gefüllte rothglühende Porcellanröhre, die am andern Ende mit einer guten Kühlvorrichtung verbunden ist. Es ist nicht nöthig den Schwefelkohlenstoff selbst zu erwärmen, denn es dunstet von dieser flüchtigen Verbindung in dem Chlorgas von selbst gerade so viel ab, als das Chlor in der Glühhitze zersetzen kann. Die in der Vorlage aufgefangene gelbrothe Flüssigkeit, ein Gemenge von Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel, wird, um letzteren zu entfernen, in einen Kalkmilch enthaltenden Kolben unter häufigem Umschütteln nach und nach in kleinen Portionen eingetragen, wobei das Gefäss von aussen kalt gehalten werden muss, da in Folge der Zersetzung des Chlorschwefels durch den

Aetzkalk viel Wärme frei wird. Wenn die von ausgeschiedenem Schwefel meist gelb gefärbte Masse nicht mehr nach Chlorschwefel riecht, destillirt man daraus, durch Einsetzen des Kolbens in kochendes Wasser, den Chlorkohlenstoff ab. Sollte derselbe noch etwas Schwefelkohlenstoff beigemengt enthalten, so kann dieser durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge leicht entfernt werden. Die weitere Reinigung und Reindarstellung geschieht dann wie vorhin angeführt.

Es ist schwer zu sagen, welche von jenen beiden Darstellungsweisen des Chlorkohlenstoffs die ergiebigere und bessere ist. Jedenfalls wird unter Umständen, wo starkes Sonnenlicht fehlt, die letztere zu wählen sein.

In Betreff seines chemischen Verhaltens verdient der Umstand Beachtung, dass weder wässerige, noch selbst heisse alkoholische Kalilösung es zersetzen. Letztere bewirkt zwar nach lange fortgesetztem Erhitzen die Bildung und Ausscheidung von Chlorkalium, allein die Menge desselben ist höchst unbedeutend. Auch eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat ist ohne Einwirkung darauf. Eine Zersetzung des Chlorkohlenstoffs durch Kalilauge in Chlorkalium und kohlensaures Kali wäre um so eher zu erwarten gewesen, als die chlorärmere Verbindung, das Chloroform, zu welcher der Chlorkohlenstoff in so naher verwandtschaftlicher Beziehung steht, beim Kochen mit alkoholischer Kaliflüssigkeit, so leicht sein Chlor gegen Sauerstoff austauscht. Weshalb das Carbonperchlorid sich anders verhält, ist schwer zu erklären, wenn hier nicht der Umstand etwa von Bedeutung ist, dass die aus dem Chloroform entstehende Ameisensäure viel grössere Affinitäten hat als die Kohlensäure. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass die grössere Verwandtschaft der Ameisensäure zum Kali die Zersetzung des Chloroforms wesentlich erleichtert, und dass das Kali aus dem Chlorkohlenstoff die Chloratome deshalb nicht abzulösen vermag, weil es in diesem Bestreben wegen der viel schwächeren Affinität der Kohlensäure, welche entstehen müsste, von dieser Seite keine hinreichende Unterstützung findet.

Leitet man den Dampf des Carbonperchlorids durch eine mit Glasstücken gefüllte glühende Glasröhre, so zerfällt es in die ebenfalls flüssige Verbindung C_4Cl_4 und freies Chlorgas, welche beide sich dabei partiell wieder zu einem festen Chlorkohlenstoff von der Zusammensetzung C_4Cl_6 vereinigen, weshalb man stets ein Gemenge davon erhält. Bei noch höherer Temperatur verliert das Carbonperchlorid noch mehr Chlor und geht zum Theil in einen anderen festen Chlorkohlenstoff über, welcher doppelt so viel Kohlenstoffatome wie Wasserstoffatome enthält, über dessen Atomgewicht indessen noch Ungewissheit herrscht. Die Verbindungen C_4Cl_4 und C_4Cl_6 werden später unter den Abkömmlingen der Methylcarbonyle, nämlich als Trichlormethylcarbonchlorür, $(C_2Cl_3)C_2Cl$, und als Trichlormethylcarbonchlorid, $(C_2Cl_3)C_2Cl_3$, ausführlicher beschrieben werden.

Gegen Wasserstoff im Status nascens verhält sich das Carbonper-

chlorid gerade so wie das Chloroform, indem namentlich bei Anwendung von Kaliumamalgam durch schrittweisen Austausch des Chlors gegen Wasserstoff daraus Chloroform, Chlormethylchlorür, Methylchlorür und zuletzt Grubengas hervorgehen (Regnault).

Carbontrichlornitrid (Chlorpikrin).

Ist im Jahre 1848 von Stenhouse als Zersetzungsproduct der Pikrinsäure (Trinitrophenylsäure) entdeckt, und von diesem Chlorpikrin genannt.

Zusammensetzung: C_2Cl_3 (NO_4). Diese Formel lässt scheinbar verschiedene Deutungen zu, je nachdem man den Körper auf diese oder jene verwandte Verbindung beziehen will. Man kann ihn als Vierfach-Chlorkohlenstoff betrachten, worin 1 Atom Chlor durch 1 Atom Untersalpetersäure substituirt ist. Er lässt sich ferner als Chloroform auffassen, in welchem die Untersalpetersäure den Wasserstoff vertritt, oder auch als die Nitroverbindung von dreifach gechlortem Methyl u. s. f. Diese verschiedenen Auffassungen werden gleichbedeutend, wenn man den Vierfach-Chlorkohlenstoff, das Chloroform, die Methylverbindungen und das Chlorpikrin selbst als Carbonverbindungen betrachtet, und sie auf einen gemeinschaftlichen Stamm, sei dies nun Kohlensäure, Grubengas oder Vierfach-Chlorkohlenstoff, bezieht.

Das Carbontrichlornitrid ist ein farbloses, stark Licht brechendes, in Wasser untersinkendes, flüchtiges Oel, von sehr heftigem, dem des Chlorcyans ähnlichen Geruch. In sehr verdünntem Zustande riecht es angenehm aromatisch. Sein Dampf greift Nase und Augen heftig an, ohne übrigens auf die Gesundheit nachtheilig zu wirken. Es hat 1,6657 specif. Gewicht, ist in Wasser unlöslich, leicht mischbar mit Alkohol und Aether; siedet bei 120°C. und lässt sich unverändert überdestilliren.

Das Chlorpikrin bildet sich aus dem Alkohol unter ähnlichen Umständen wie das verwandte Chloroform, wenn man nämlich eine Mischung von Alkohol und Salpetersäure mit Kochsalz versetzt (Kekulé). Der Zersetzungsprocess ist auch hier wie bei der Bildung des Chloroforms ein ziemlich complicirter, und neben verschiedenen anderen Producten erhält man von jenem verhältnissmässig nur eine sehr geringe Menge. — Besser eignet sich zu seiner Darstellung das von Stenhouse angegebene Verfahren, Zersetzung der Trinitrophenylsäure durch Destillation mit Chlorkalk. Zu diesem Zweck vermischt man in einer mit Kühlapparat und Vorlage versehenen Retorte eine wässerige Lösung von Trinitrophenylsäure mit einer hinreichenden Menge Bleichkalk, den man zuvor mit Wasser angerührt hat. Die Mischung erhitzt sich von selbst und verbreitet sofort den starken Geruch von Chlorpikrin. Bringt man sie darauf zum Kochen, so destillirt letzteres mit Wasser in die Vorlage über. Sollte, nachdem nichts davon mehr übergeht, der Rückstand in der Retorte noch gelb gefärbt sein, so ist darin noch unveränderte Pikrinsäure

vorhanden, die durch einen weiteren Zusatz von Chlorkalk noch eine entsprechende Menge Chlorpikrin giebt. Der Chlorkalk liefert hierbei das Chlor, die Pikrinsäure den Kohlenstoff und die Untersalpetersäure des Chlorpikrins. Uebrigens geht nur der kleinste Theil von den zwölf Kohlenstoffatomen der Pikrinsäure in Chlorpikrin über, der grösste Theil derselben wird, abgesehen von der Bildung einer kleinen Menge Chloranil (s. S. 422), zu Kohlensäure oxydirt, die mit dem Kalk des Bleichkalks verbunden bleibt.

Das bei obigem Zersetzungsprocess überdestillirte rohe Chlorpikrin wird von der darüber stehenden sauren Flüssigkeit getrennt, dann wiederholt mit Wasser gewaschen, dem man anfangs etwas kohlensaures Natron zufügt, und nachdem es über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet ist, für sich aus einer Retorte destillirt.

Statt des Bleichkalks kann man auch eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder Königswasser, auch Chlorgas selbst, zur Darstellung des Chlorpikrins aus Trinitrophenylsäure anwenden; aber die Ausbeute ist dann viel geringer, die Operation zeitraubender und das Product meist unrein.

Das Carbontrichlornitrid lässt sich auf 150°C. erhitzen, ohne zersetzt zu werden; leitet man seinen Dampf durch eine erhitzte Glasröhre, deren Temperatur jedoch nicht die Rothgluth erreichen darf, so zersetzt es sich in Chlor, Stickoxyd und den Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6. — Wässerige Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit sind ohne Einwirkung darauf; alkoholische Kalilauge bewirkt eine allmälige Zersetzung, in Folge deren Krystalle von Chlorkalium und Salpeter sich ausscheiden. Eine ähnliche Veränderung bewirkt trocknes Ammoniakgas oder weingeistige Lösung von Ammoniak. — Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wirken selbst beim Kochen nicht darauf ein. — Ein Stückchen Kalium, mit dem Oele gelinde erhitzt, bewirkt eine heftige Explosion. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt eine allmälige Zersetzung unter Abscheidung von Chlorkalium und Salpeterkrystallen.

Durch Wasserstoff im Status nascens, wie überhaupt durch verschiedene Reductionsmittel bei Gegenwart von Wasser wird das Carbontrichlornitrid in Methylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, verwandelt:

$$C_2Cl_3NO_4 + 12H = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + 3HCl + 4HO.$$

Am besten erreicht man diese Umwandlung, wenn man das Oel mit Eisenfeile in einer Retorte innig vermischt, und nach und nach in kleinen Portionen Essigsäure hinzufügt. Sobald der Geruch des Chlorpikrins verschwunden ist, wird der Inhalt der Retorte mit überschüssiger Natronlauge versetzt und anhaltend damit gekocht, hierbei entweicht reines Methylamin ohne Beimengung von Ammoniak (Geisse). Ein gleiches

Resultat erhält man durch Behandlung des Chlorpikrins mit Eisenvitriollösung und Alkali. — Das Chlorpikrin in Trichlormethylamin $\left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, überzuführen, ist weder durch diese noch durch andere Reductionsmittel gelungen.

Leitet man in eine mässig concentrirte alkoholische Kalilösung, die zuvor mit etwas Chlorpikrin versetzt ist, trockne schweflige Säure, bis die über dem ausgeschiedenen schwefligsauren Kali stehende Flüssigkeit anfängt sich roth zu färben, in welchem Augenblicke das Zuleiten des Gases unterbrochen werden muss, so wird hernach auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausgefällt, und der Geruch des Chlorpikrins ist völlig verschwunden.

Alles Chlor desselben ist hierbei in Form von Chlorkalium ausgeschieden. Man bringt die Masse aufs Filter, wäscht mit absolutem Alkohol aus und dampft die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure ein. Dieselbe enthält das sehr unbeständige Kalisalz einer aus Koklenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehenden chlorfreien Säure, deren Zusammensetzung noch nicht ganz festgestellt, vielleicht aber Methylamiddithionsäure, $HO \cdot \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} NS_2O_5$, oder die isomere Amidomethyldithionsäure, $HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix}\right\} S_2O_5$, ist.

Carbondichlordinitrid.

Diese der vorigen durchaus ähnliche Verbindung hat die Zusammensetzung $C_2Cl_2\ 2\ (NO_4)$. Sie lässt sich, wenn man sie auf das Methylradical beziehen will, als Nitrodichlormethylnitrür, $C_2\left\{\begin{matrix} Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} NO_4$, betrachten, d. h. als die Nitroverbindung von Methyl, dessen drei Wasserstoffatome durch 2 At. Chlor und 1 At. Untersalpetersäure ersetzt sind. Sie ist von Marignac aus dem Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten. Ihre Darstellung ist bereits S. 5?? beschrieben.

Sie ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von 1,685 specif. Gewicht, welche ausserordentlich reizend, dem Chlorcyan ähnlich riecht, und deren Dampf in gleicher Weise wie das Carbontrichlornitrid die Augen heftig angreift. Ihre Siedetemperatur ist nicht genau festgestellt, sie liegt über 100°C. Sie reagirt neutral, ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar. Auch Salzsäure und Salpetersäure nehmen nur wenig davon auf. Wässerige Kalilauge lässt sie unverändert. Bei Behandlung mit alkoholischer Kaliflüssigkeit verschwindet allmälig der Geruch und nach einiger Zeit schlägt sich ein krystallinisches Kalisalz nieder, welches beim Erhitzen verpufft, sonst nicht näher untersucht ist.

Ein ölartiger Körper mit sehr ähnlichen Eigenschaften, vielleicht

mit letzterem identisch, entsteht, wenn man die feste flüchtige Substanz von der Zusammensetzung $C_2Cl_4S_2O_4$, welche man aus dem Schwefelkohlenstoff durch Behandlung mit feuchtem Chlor oder einer Mischung von Braunstein und Salzsäure erhält, in concentrirter Zinnchlorürlösung auflöst, und diese Flüssigkeit, welche nun wahrscheinlich die Verbindung $C_2Cl_3S_2O_4$ enthält, in einer Retorte mit rauchender Salpetersäure versetzt, wodurch letztere geradeauf in $C_2C_3(NO_4)_3$ und 2 ($HO . SO_3$) zerfallen würde. Indessen erhält man bei weitem nicht Alles in dieses Oel übergeführt. Dasselbe destillirt mit intensiv blauer Farbe über, verliert aber die Farbe, die von aufgelöster Untersalpetersäure herrührt, durch Schütteln mit Kalilauge. Es enthält ausserdem noch einen flüchtigen festen Körper aufgelöst, welcher mit der Zeit auskrystallisirt, und Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, zu sein scheint.

Hydrocarbonbromid (Bromoform).

Formylbromid. — Von Löwig entdeckt, von Dumas genauer studirt.

Zusammensetzung: HC_2Br_3. — Es ist ein farbloses, schweres Oel von zuckerigem, lange anhaltendem, hintennach brennendem Geschmack und dem Chloroform sehr ähnlichen, süslichen, angenehmen Geruch, in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und verschiedenen ätherischen Oelen leicht löslich. Es hat 2,13 specif. Gewicht, wird unter − 9°C. fest und erstarrt zu weissen, glänzenden Krystallblättchen, die bei − 9°C. wieder schmelzen. Seine Siedetemperatur hat wegen partieller Zersetzung nicht genau ermittelt werden können, es ist jedoch weniger flüchtig als das Chloroform. An der Luft zersetzt es sich allmälig und färbt sich dabei von ausgeschiedenem Brom.

Das Hydrocarbonbromid entsteht durch Einwirkung von Brom oder Bromkalk auf Alkohol oder Holzgeist. Kalkmilch wird mit Brom gesättigt, darauf mit Alkohol versetzt und nach 24stündigem Stehen aus einer geräumigen Retorte destillirt. Das übergehende schwere Oel wird durch Schütteln mit Wasser und Schwefelsäure gereinigt, nachher rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet. — Auch erhält man dasselbe, wenn man in eine Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 1 Thl. Holzgeist unter starker Abkühlung und Bewegen der Flüssigkeit so lange Brom einträgt, bis sie anfängt sich zu färben, und hernach destillirt. — Bromoform bildet sich ferner neben ameisensaurem Kali durch Zerlegung des Bromals, $\left.\begin{matrix}C_2Br_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, beim Kochen mit Kalilauge; nach Cahours auch durch Behandlung von wässeriger Citronsäure oder Aepfelsäure mit Brom. M. Hermann hat das Bromoform in dem aus der Mutterlauge der Schönebecker Salzsoole gewonnenen rohen Brom gefunden, bei dessen Darstellung im Grossen es als wenigst flüchtiger Gemengtheil nebst freiem Brom und einem nicht erstarrenden Oel, welches Hermann für einfach Bromkohlenstoff, C_2Br_2, hält, in den ersten der angewandten Vorlagen

zurückbleibt. Derselbe erklärt seine Bildung aus der Einwirkung des Broms auf die in der Soolenmutterlauge in reichlicher Menge vorhandenen organischen Substanzen. Man trennt es von dem beigemengten freien Brom und Bromkohlenstoff durch Erkalten auf — 20°C., wobei es in Krystallen anschiesst, Abgiessen des flüssigen Theils, nochmaliges Schmelzen, Erkalten und Abgiessen der bleibenden Mutterlauge u. s. w., bis man ein reines farbloses Product hat.

Das Bromoform löst Jod in grosser Menge auf und färbt sich damit purpurroth. Bei der Destillation erleidet es, wie oben erwähnt, eine theilweise Zersetzung, wie es scheint in Bromwasserstoff und Bromkohlenstoff, C_2Br_2. In der Flamme der Spirituslampe verbrennt es schwierig mit russender Flamme. Durch eine glühende Glasröhre geleitet, zerfällt es zum grossen Theile in Brom, Bromwasserstoff und Kohle. — Chlorgas verwandelt es im Sonnenlichte unter Austreibung des Broms nicht, wie man erwarten sollte, in den flüssigen Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, sondern in die feste, chlorärmere Verbindung C_4Cl_6. Wie es scheint, bewirkt das Chlor zunächst die Abscheidung von C_2Br_2 oder C_4Br_4 unter Bildung von Chlorwasserstoff und Chlorbrom, worauf dann auch die Verbindung C_4Br_4 durch das Chlor allmälig in Chlorbrom und Chlorkohlenstoff, C_4Cl_4, verwandelt wird, welcher letztere die Eigenschaft hat, sich mit freiem Chlor direct zu C_4Cl_6 zu verbinden. In dem Verhalten gegen weingeistige Kalilauge weicht das Bromoform, nach Hermann, wesentlich ab von dem Chloroform. Ist die Lösung der ersteren concentrirt, so erfolgt beim Eintragen des Bromoforms sogleich eine stürmische Gasentwickelung, die sich unter Erhitzung der Flüssigkeit so steigert, dass eine Art von Explosion erfolgt. Wird jene aber zuvor mit so viel Wasser verdünnt, dass sich eine Schicht von wässeriger Kalilösung abzuscheiden beginnt, so entsteht auf Zusatz des Bromoforms eine ruhige, andauernde Gasentwickelung unter gleichzeitiger Bildung von Bromkalium. Das entbundene Gas ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und Vinylwasserstoff, deren Volume einfachen Atomverhältnissen entsprechen. Letztere variiren indessen mit der Concentration der angewandten Kaliflüssigkeit. Das Bromoform selbst zerlegt sich hierbei geradeauf in Bromkalium, Wasser und Kohlenoxyd, $HC_2Br_3 + 3KO = 3KBr + HO + C_2O_2$, das ölbildende Gas rührt von einer gleichzeitigen Zersetzung des Alkohols her, der bei jenem Process durch sogenannte Contactwirkung disponirt wird, sich in Wasser und Vinylwasserstoff zu spalten.

Bringt man Bromoform mit trocknem gepulverten Aetzkali zusammen, so erwärmt sich die Masse ganz langsam, allmälig aber so stark, dass ein Theil des Bromoforms abzudestilliren beginnt. Dabei zerfällt die grössere Menge geradeauf in Wasser, Bromkalium und reines Kohlenoxydgas. Die Zersetzung ist also analog derjenigen, welche die Ameisensäure durch concentrirte Schwefelsäure erleidet. — Durch Kochen mit wässeriger Kalilauge wird das Bromoform in ameisensaures Kali und Bromkalium verwandelt (Dumas).

Carbontribromnitrid (Brompikrin).

Zusammensetzung: $C_2Br_3(NO_4)$. — Es ist, nach Stenhouse, dem Entdecker desselben, eine farblose, in Wasser untersinkende und damit nicht mischbare Flüssigkeit von ganz ähnlichem Geruch wie das Chlorpikrin. Seine Dämpfe greifen ebenfalls die Augen heftig an. In Alkohol und Aether ist es löslich, siedet über 100°C. und destillirt mit Wasser unverändert über. Vollständig entwässert, lässt es sich zwar bis zum beginnenden Sieden erhitzen, aber noch ehe es vollständig siedet, tritt theilweise Zersetzung ein, auch wenn man die Destillation in einem Strome von Kohlensäuregas vornimmt. Es hat deshalb die Siedetemperatur nicht festgestellt werden können. Bei raschem Erhitzen zerfällt das Brompikrin mit explosionsartiger Zersetzung in gasförmige Producte. Es ist demnach viel weniger beständig, als das Chlorpikrin. — Mit alkoholischer Silberlösung vermischt, erfolgt in der Kälte nicht augenblicklich, sondern erst nach einiger Zeit, sogleich aber beim Erhitzen die Ausscheidung von Bromsilber.

Die Darstellung des Brompikrins geschieht, analog der des Chlorpikrins, am besten durch Destillation von Trinitrophenylsäure mit einer Lösung von Bromkalk. Auch erhält man es zugleich mit Bromanil durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Trinitrophenylsäure mit Brom, von dem man nach und nach so lange hinzusetzt, bis schliesslich die Farbe desselben nicht mehr verschwindet. Allein das so gewonnene, durch Schütteln mit kohlensaurem Natron und Wasser gereinigte, hernach über Chlorcalcium getrocknete Product ist nicht rein, sondern enthält noch einen bromreicheren Körper, wahrscheinlich den Bromkohlenstoff, C_2Br_2.

Hydrocarbonjodid (Jodoform).

Formyljodid. — Von Serullas entdeckt, von Dumas als Jodoform erkannt.

Zusammensetzung: HC_2J_3. — Es ist ein citrongelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver von süsslichem, aromatischem Geschmack und starkem, dem Safran ähnlichen Geruch. Aus Alkohol oder Aether krystallisirt es in durchscheinenden, leicht zerreiblichen, sechsseitigen Blättchen. Sein specif. Gewicht ist 2,0. Bei 115°C. schmilzt es, und verflüchtigt sich dabei zum Theil unverändert, zum Theil zerlegt es sich in Jod, Jodwasserstoff und Kohle. Mit siedendem Wasser verdampft es rasch und unverändert.

Das Hydrocarbonjodid entsteht aus Alkohol oder Holzgeist durch Behandlung mit Jod bei Gegenwart von einem Alkali. Zu seiner Darstellung sind sehr verschiedene Vorschriften gegeben. Fügt man zu einer gesättigten alkoholischen Jodlösung unter beständigem Schütteln so lange tropfenweise Kalilauge, bis Entfärbung eingetreten ist, so fällt

hernach auf Zusatz von Wasser das gebildete Jodoform als gelbes Pulver nieder, welches sich durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol oder Aether leicht reinigen lässt. — Jener Zersetzungsprocess ist ziemlich complicirt und durch eine einfache Gleichung nicht auszudrücken. Neben Jodoform bildet sich Jodkalium, ameisensaures Kali und essigsaures Aethyloxyd. Offenbar dient der Sauerstoff des Kalioxyds, durch die Bildung von Jodkalium frei geworden, zur Oxydation des Alkohols; diese Wirkung ist demnach eine ganz ähnliche, wie sie Chlorkalk auf Alkohol ausübt.

Nach Mohr löst man 5 Thle. kohlensaures Kali und 6 Thle. Jod in 12 Thln. Wasser und erwärmt die Mischung mit 6 Thln. Alkohol, bis sie entfärbt ist. Beim Erkalten krystallisirt das gebildete Jodoform fast vollständig heraus. Das kohlensaure Kali ist dem Aetzkali vorzuziehen, weil durch letzteres immer ein Theil des erzeugten Jodoforms in Jodkalium und Ameisensäure zerlegt wird, und weil bei Anwendung von Aetzkali immer jodsaures Kali entsteht, dessen Jod für die Bildung von Jodoform verloren geht. Statt des Alkohols kann man auch Holzgeist anwenden.

Da nach dem einen wie nach dem anderen Verfahren von 100 Thln. Jod im günstigsten Falle nur 38 Thle. Jodoform erhalten werden, das übrige Jod aber in Jodkalium übergeht, so hat Filhol mit Erfolg versucht, dieses Salz nachher durch Chlor zu zersetzen, und so dessen Jod gleichfalls für die Bildung von Jodoform zu verwerthen. Sein Verfahren, welches ihm gegen 50 Procent Jodoform vom Gewicht des angewandten Jods lieferte, ist folgendes: 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron werden in 10 Thln. Wasser gelöst, darauf 1 Thl. Alkohol hinzugefügt, die Flüssigkeit auf 60° bis 80° C. erwärmt, und dann 1 Thl. Jod nach und nach in kleinen Portionen eingetragen. Gegen Ende der Operation, und namentlich während des Erkaltens, scheidet sich das Jodoform ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche nun viel Jodnatrium enthält, wird, nachdem sie wiederum auf 80° C. erhitzt ist, mit einer der obigen gleichen Menge kohlensauren Natrons und Alkohols versetzt. Man leitet alsdann einen raschen Strom von Chlorgas unter beständigem Bewegen hinein, damit sich das ausgeschiedene Jod gut vertheile. Wenn die alsbald erfolgende Ausscheidung von Jodoform nicht mehr zunimmt, unterbricht man den Chlorstrom, lässt die Flüssigkeit sich entfärben und erkalten, und sammelt jenes auf einem Filter. Das farblose Filtrat liefert mit Chlor meist noch etwas Jodoform. Statt des kohlensauren Natrons kann auch Borax angewandt werden.

Nach Millon geben noch viele andere Körper Jodoform, z. B. Zucker, Milchzucker, Gummi, wenn man sie mit einer Auflösung von Jod und zweifach kohlensaurem Kali in Wasser behandelt, ferner die Auflösungen der sogenannten Proteinkörper in Kali nach Zusatz von Jod.

Das Jodoform wird von trocknem Chlorgas in Chlorwasserst[illegible]

Chlorjod und eine weisse, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Verbindung zerlegt, welche sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Kohle zersetzt, übrigens nicht weiter untersucht ist. Feuchtes Chlorgas verwandelt es in Chlorjod, Chlorwasserstoff und Chlorkohlenoxyd: $HC_2J_3 + 8 Cl + 2 HO = 3 JCl + 3 HCl + C_2O_2Cl_2$. — **Brom** erzeugt damit Bromjod und Hydrocarbondibromojodid, $HC_2(Br_2J)$. — Mit Fünffach-Chlorphosphor oder Quecksilberchlorid verwandelt es sich in Hydrocarbondichlorojodid, $HC_2(Cl_2J)$. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Thl. Jodoform und 3 Thln. Zinnober, so geht eine verhältnissmässig geringe Menge einer hepatisch riechenden, stark lichtbrechenden Flüssigkeit über, welche früher für Formylsulfid (Sulfoform), HC_2S_3, gehalten wurde, die aber, nach **Eggert**, nichts anderes als Kohlensulfid ist. — Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge wird es in Jodkalium und ameisensaures Kali zerlegt.

Leitet man Cyangas in eine alkoholische Lösung von Jodoform bis zur Sättigung, so tritt Erwärmung und violette Färbung ein, und nach einiger Zeit setzen sich dann prismatische, goldgelbe, weinblattförmig gruppirte Krystalle ab. Durch Behandlung derselben mit kaltem verdünnten Alkohol gewinnt man daraus zwei verschiedene metallglänzende Substanzen, eine violette von der Zusammensetzung C_4HJ_2N, d. i. **Hydrocarbondijodocyanid**, $HC_2(J_2Cy)$, und eine jodärmere von grünlich goldgelber Farbe (**St. Evre**).

Das völlig trockne Jodoform hält sich im Sonnenlichte unverändert, aber in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder anderen Lösungsmitteln der Einwirkung des Lichtes dargeboten, wird es zersetzt unter Ausscheidung von Jod, und zwar wird hierbei alles Jod ausgeschieden (welches durch eingebrachtes Kupfer oder Quecksilber gebunden und quantitativ bestimmt werden kann), ohne dass das Lösungsmittel selbst sich an der Zersetzung betheiligt. Was hierbei aus den übrigen Bestandtheilen, HC_2, des Jodoform wird, ist nicht ermittelt (**E. Humbert**).

Hydrocarbondichlorojodid, Chlorojodoform, $HC_2(Cl_2J)$, entsteht durch Destillation von Fünffach-Chlorphosphor oder von Quecksilberchlorid mit Jodoform, wobei ein dunkelrothes, in Wasser untersinkendes Liquidum übergeht, welches durch Schütteln mit Kalilauge farblos wird. Zur weiteren Reinigung muss es noch mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, und, nachdem es davon abgeschieden, rectificirt werden.

Es ist ein klares, meist etwas gelblich gefärbtes, in Wasser unlösliches Liquidum von 1,96 specif. Gewicht. Es riecht und schmeckt dem Chloroform sehr ähnlich, und wird durch Kochen mit Kalilauge in ameisensaures Kali, Chlor- und Jodkalium zerlegt.

Hydrocarbondibromojodid (Bromjodoform): $HC_2(Br_2J)$. Beim Vermischen von 2 Thln. Brom und 1 Thl. Jodoform erfolgt eine chemische Einwirkung, wobei sich Bromjod und jene Verbindung er-

zeugen. Durch Schütteln mit sehr verdünnter Kalilauge wird dann letztere von beigemengtem Brom, sowie von Bromjod befreit, worauf man es noch durch Schütteln mit Schwefelsäure und Rectification weiter reinigt.

Es ist im reinen Zustande ein in Wasser untersinkendes, darin unlösliches, sehr flüchtiges Oel von süssem stechenden Geschmack und starkem ätherischen Geruch, welches bei 30° C. krystallinisch erstarrt. Längere Zeit mit Wasser in Berührung, erleidet es eine Zersetzung unter Ausscheidung weisser Flocken, und nimmt dabei eine gelbrothe Farbe an. Durch wässerige Kalilauge wird es zerlegt in Cyankalium und ein nicht näher untersuchtes Gas (Kohlenoxyd?)

Hydrocarbonoxydichlorid.

Formyloxydichlorid, Dichlormethyloxyd. — Zusammensetzung: $HC_2(OCl_2)$, — Die Darstellung dieser Verbindung ist schon S. 247 angegeben. Das Product, welches man durch Einwirkung des Chlors im zerstreuten Tageslicht auf das einfach gechlorte Methyloxyd [Dihydrocarbonoxychlorid, $H_2C_2(OCl)$] erhält, wird mit Wasser gewaschen und über Quecksilber destillirt, um es von aufgelöstem Chlor zu befreien. So gereinigt, ist es ein farbloses ölartiges Liquidum von erstickendem Geruch; es siedet bei ungefähr 130° C., hat 1,606 specif. Gewicht bei 20° C. Seine Dampfdichte beträgt 6,367.

Ueber sein Verhalten gegen Kalilauge ist nichts bekannt; doch liegt es nahe, zu vermuthen, dass es damit Ameisensäure und Chlorkalium bilde. — Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf obige Verbindung im directen Sonnenlichte wird auch das letzte Wasserstoffatom entzogen und Carbonoxytrichlorid, $C_2(OCl_3)$, dreifach gechlortes Methyloxyd gebildet. Letzteres ist ebenfalls eine ölartige Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die bei ungefähr 100° C. siedet; sie hat 1,594 specif. Gewicht; ihre Dampfdichte ist aber nur 4,67, nämlich halb so gross, als sie sein würde, wenn die Condensation ihrer Bestandtheile, in Gasform gedacht, dieselbe wäre, wie beim zweifach gechlorten Methyloxyd.

Essigsäure (Methylcarbonsäure).

Acetylsäure, Acetoxylsäure. Die Essigsäure kann sowohl als das Trioxyd des Methylcarbonylradicals, $(C_2H_3)C_2$, welches Acetyl genannt ist, wie auch als Monooxyd des sauerstoffhaltigen Radicals $(C_2H_3)C_2O_2$, des Acetoxyls, betrachtet werden; daher die beiden Namen „Acetylsäure" und „Acetoxylsäure". Jede dieser Vorstellungsweisen hat ihre Berechtigung, gleich wie die Kohlensäure sich als oxydirter Kohlenstoff und als oxydirtes Kohlenoxyd auffassen lässt. Die Essigsäure ist sowohl als Hydrat, wie auch im wasserfreien Zustande bekannt.

Zusammensetzung des Säurehydrats: $HO \cdot C_4H_3O_3 = HO \cdot (C_2H_3)C_2O_3$.

Das Essigsäurehydrat, gewöhnlich kurzweg Essigsäure genannt, steht in ihren Eigenschaften der Ameisensäure sehr nahe; sie ist der saure Bestandtheil des Essigs und in dieser Form schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Das reine Essigsäurehydrat ist erst 1793 von Lowitz dargestellt, und seine empirische Zusammensetzung 1805 von Berzelius ermittelt. Die Säure findet sich im Saft verschiedener Pflanzen theils frei, theils an Basen gebunden. Diese Art des Vorkommens ist indessen von sehr untergeordneter Bedeutung. Sie tritt vorzugsweise als Zersetzungsproduct verschiedener organischer Substanzen auf, und wird, da sie eine sehr ausgedehnte Anwendung findet, künstlich, und in neuerer Zeit fabrikmässig in grossen Mengen producirt.

Das Essigsäurehydrat ist eine farblose wasserhelle flüchtige Flüssigkeit von starkem sauren Geruch und Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Es raucht schwach an der Luft, und zieht daraus leicht Feuchtigkeit an; siedet bei 118° C. Unter 16° C. erstarrt es zu grossen, farblosen, blättrigen Krystallen, die über 16 bis 17° C. wieder schmelzen. Das specifische Gewicht dieser festen Säure, des sogenannten Eisessigs, beträgt 1,10 bei 8,5° C. (Persoz), das der flüssigen Säure ist 1,0635 bei 16° C. Seine Dampfdichte, bei 219° C. bestimmt, ist gleich 2,17 gefunden (Cahours); bei 240° C. beträgt sie 2,090 (berechnet = 2,076). Diese Dampfdichte entspricht wie gewöhnlich einer Condensation der Gesammtvolume der constituirenden Elemente auf 4 Volumen, nämlich:

4 Vol. Kohlengas	. . . .	3,320
8 Vol. Wasserstoffgas	. . .	0,552
4 Vol. Sauerstoffgas	. . .	4,432
1 Vol. Essigsäuredampf	. .	$\frac{8,304}{4} = 2,076.$

Dumas so wie auch Bineau hatten früher das specifische Gewicht des Essigsäuredampfs gleich 2,74 gefunden, welche Zahl einer Condensation auf 3 Volumen nahe entspricht, nämlich $\frac{8,304}{3} = 2,768$. Diese Anomalie hat darin ihren Grund, dass letztere die Dampfdichte-Bestimmung der Essigsäure bei einer ihren Siedepunkt um nur 20° C. übersteigenden Temperatur ausführten, und dass die Dämpfe und Gase in der Nähe des Punktes, wo sie die tropfbar flüssige Aggregatform annehmen, nicht mehr dem Mariotte'schen Gesetze folgen, da sie hier durch die Wärme eine geringere Ausdehnung erfahren, als bei höheren, jene Grenze weiter überschreitenden Temperaturen. Der Ausdehnungscoefficient des Essigsäuredampfes wird nach angestellten Beobachtungen erst bei einer Temperatur (240° C.) constant, welche ihre Siedetemperatur um 120° C. übersteigt.

Das Essigsäurehydrat röthet trocknes Lackmuspapier nicht; die Färbung erfolgt aber sogleich nach Zusatz von etwas Wasser. Es wirkt

auf die Haut stark ätzend, und erzeugt auf den weicheren Stellen der Epidermis ähnlich wie die Ameisensäure weisse Blasen, die in langsam heilende, schmerzhafte Wunden übergehen. — Es ist ein Auflösungsmittel für Campher, viele Harze und verschiedene andere organische Körper. — Sein Dampf lässt sich entzünden und brennt mit bläulicher Flamme.

Beim Vermischen des Essigsäurehydrats mit Wasser findet eine schwache Wärmeentwickelung und zugleich Verdichtung statt, welche zunimmt, bis die Mischung auf 80 Gewichtstheile der Säure 20 Thle. Wasser enthält. Das specif. Gewicht dieser Mischung beträgt 1,0735. Das Verhältniss von 77 Thln. Essigsäurehydrat und 23 Thln. Wasser entspricht fast genau einer chemischen Verbindung von 1 At. des ersteren mit 2 At. Wasser. Unzweifelhaft bildet sich hierbei diese Verbindung, welche bei 104° C. siedet. Bei weiterem Zusatz von Wasser nimmt das specifische Gewicht der Mischung wieder ab, so dass ein Gemisch von 54 Thln. Essigsäurehydrat und 46 Thln. Wasser etwa dieselbe Dichtigkeit hat wie das reine Essigsäurehydrat. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, durch das Aräometer und überhaupt durch Bestimmung des specifischen Gewichts allein die Stärke einer wasserhaltigen Essigsäure festzustellen.

In der nachfolgenden, von Mohr construirten Tabelle sind die specifischen Gewichte verschiedener Mischungen von Essigsäurehydrat und Wasser zusammengestellt. Die in der ersten von je zwei Columnen angeführten Zahlen drücken die Gewichtsmengen des Essigsäurehydrats aus, welche in 100 Theilen einer wässerigen Essigsäure von daneben bezeichnetem specifischen Gewichte enthalten sind.

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
100	1,0635	80	1,0735	60	1,067	40	1,051	20	[illegible]
99	1,0655	79	1,0735	59	1,066	39	1,050	19	[illegible]
98	1,0670	78	1,0732	58	1,066	38	1,049	18	[illegible]
97	1,0680	77	1,0732	57	1,065	37	1,048	17	[illegible]
96	1,0690	76	1,0730	56	1,064	36	1,047	16	[illegible]
95	1,0700	75	1,0720	55	1,064	35	1,046	15	[illegible]
94	1,0706	74	1,0720	54	1,063	34	1,045	14	[illegible]
93	1,0708	73	1,0720	53	1,063	33	1,044	13	[illegible]
92	1,0716	72	1,0710	52	1,062	32	1,042	12	[illegible]
91	1,0721	71	1,0710	51	1,061	31	1,041	11	[illegible]
90	1,0730	70	1,0700	50	1,060	30	1,040	10	[illegible]
89	1,0730	69	1,0700	49	1,059	29	1,039	9	[illegible]
88	1,0730	68	1,0700	48	1,058	28	1,038	8	[illegible]
87	1,0730	67	1,0690	47	1,056	27	1,036	7	[illegible]
86	1,0730	66	1,0690	46	1,055	26	1,035	6	[illegible]
85	1,0730	65	1,0680	45	1,055	25	1,034	5	[illegible]
84	1,0730	64	1,0680	44	1,054	24	1,033	4	[illegible]
83	1,0730	63	1,0680	43	1,053	23	1,032	3	[illegible]
82	1,0730	62	1,0670	42	1,052	22	1,031	2	[illegible]
81	1,0732	61	1,0670	41	1,051	21	1,029	1	[illegible]

Unter den mancherlei Bildungsweisen der Essigsäure ist in theoretischer Hinsicht bemerkenswerth die Entstehung derselben aus dem Methylcyanür durch Kochen mit verdünnter Kalilauge oder verdünnten Säuren. Dieser Process ist ganz analog der S. 579 besprochenen Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Ameisensäure und Ammoniak. Genau wie der Cyanwasserstoff zerlegt sich auch das Cyanmethyl unter jenen gleichen Verhältnissen mit den Elementen von 3 Atomen Wasser in Essigsäure und Ammoniak: $C_2H_3C_2N + KO.3HO = KO.(C_2H_3)C_2O_3 + H_3N$. Dass umgekehrt essigsaures Ammoniumoxyd durch wasserfreie Phosphorsäure wieder in Cyanmethyl und Wasser verwandelt wird, ist bereits S. 266 hervorgehoben.

Es verdient ferner bemerkt zu werden, dass die Essigsäure aus der Chloressigsäure, $HO.(C_2Cl_3)C_2O_3$, durch Wasserstoff im *status nascens*, z. B. durch Behandlung mit Kaliumamalgam, erzeugt wird. Da nun die Chloressigsäure sich indirect aus den einfachen Elementen der unorganischen Natur zusammensetzen lässt, so gehört auch die Essigsäure zu den aus den elementaren Bestandtheilen künstlich darstellbaren organischen Substanzen.

In allen Fällen, wo sich die Essigsäure durch chemische Zersetzung aus anderen Körpern bildet, erhält man niemals sogleich das reine Säurehydrat, sondern eine verdünnte, mehr oder weniger mit anderen Stoffen gemengte wässerige Lösung desselben, den sogenannten Essig. Zur Darstellung des letzteren dienen vorzüglich zwei von einander ganz verschiedene Processe, nämlich die Oxydation des Alkohols, wie überhaupt spirituöser Flüssigkeiten, und die trockne Destillation des Holzes.

Es ist eine der ältesten chemischen Erfahrungen, dass der Wein durch Stehen an der Luft schaal und zuletzt sauer wird. Der Alkohol desselben geht dabei in Essigsäure über. Man hat diese Essigsäurebildung früher für einen Gährungsprocess angesehen, ähnlich demjenigen, durch welchen Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, bis Döbereiner im J. 1822 zuerst bewies, dass der Alkohol durch blosse Aufnahme von Sauerstoff geradezu in Essigsäure übergeht, und dass hierbei nicht, wie man früher glaubte, zugleich Kohlensäure entsteht. Die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure ist daher ein reiner Oxydationsprocess, und zwar besteht diese Oxydation nicht bloss in der Aufnahme von Sauerstoff, von dem 2 Atome hinzutreten, sondern weiter noch in der Elimination zweier Wasserstoffatome, die mit zwei anderen Sauerstoffatomen 2 Atome Wasser bilden, so dass also 1 Atom Alkohol im Ganzen 4 Atome Sauerstoff zur Umwandlung in Essigsäure erfordert:

$$\underbrace{HO.C_4H_5O}_{\text{Alkohol}} + 4O = \underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäurehydrat}} + 2HO.$$

Demnach steht also die Essigsäure zum Aethyloxydhydrat genau in demselben Verhältnisse, wie die Ameisensäure zum Methyloxydhydrat.

Jene Oxydation des Alkohols zu Essigsäure lässt sich auf manni-

fache Weise bewirken. Sie geschieht durch directe Vereinigung mit dem Sauerstoff der Luft, und zwar durch Vermittelung von Platinschwarz als sogenannte Contactsubstanz, welches selbst hierbei keine Veränderung erfährt. Zu diesem Zwecke stellt man eine flache Porcellanschale mit Platinschwarz auf einen Teller unter eine oben tubulirte Glasglocke und lässt durch einen in den Tubulus lose eingesetzten Glastrichter, der unten zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, langsam Alkohol auf das Platinschwarz tropfen. Jeder Tropfen bewirkt eine Erwärmung des Platins, in Folge deren die gebildete Essigsäure in Dämpfen aufsteigt, die dann an der kalten Innenwand der Glasglocke condensirt in Tropfen herabfliesst und sich auf dem unterstehenden Teller ansammelt. Damit der hierbei consumirte Sauerstoff der Luft sich erneuere, stellt man die Glocke in einiger Entfernung über dem Teller auf drei kurze Glasstäbchen, so dass die Luft von unten eintreten kann. Die so gewonnene Essigsäure enthält immer noch Aldehyd, Essigäther und Acetal beigemengt.

Aehnlich wie das Platin vermitteln noch viele andere Stoffe die Oxydation des Alkohols durch den Sauerstoff der Luft, wenn sie demselben in verdünntem Zustande zugefügt werden und wenn eine solche Mischung bei mässiger Wärme, am besten bei einer Temperatur von 25° bis 30°C., dem Zutritt der Luft ausgesetzt ist. Zu diesen Stoffen gehören nebst vielen anderen: Malzextract, saurer Wein, Weintrester, Hefe und ganz besonders der fertige Essig selbst. — Reiner Alkohol, auch wenn er stark verdünnt ist, säuert sich ohne dergleichen Contactsubstanzen unter sonst gleichen Verhältnissen nicht.

So lange man die Essigbildung aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten für einen blossen Gährungsprocess hielt, begnügte man sich, jene mit den nöthigen Fermenten in offenen Gefässen stehen zu lassen, bis die Säuerung vollendet war. Der Entdeckung von Döbereiner, dass die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure ein reiner Oxydationsprocess ist, folgte sogleich ein rationelleres Verfahren der Essigbereitung, nämlich das der sogenannten Schnellessigfabrikation, welches Wagemann und Schützenbach zuerst eingeführt haben. Dasselbe unterscheidet sich von dem älteren hauptsächlich dadurch, dass man die zu säuernde Flüssigkeit einer hinreichenden Quantität atmosphärischer Luft in möglichst grosser Oberfläche darbietet. Man hat hierauf das Princip der Salzgradirung mit Erfolg angewendet. Dabei muss jedoch, was bei letzterer besonders erstrebt wird, die rasche Verdunstung der Flüssigkeit möglichst vermieden werden, weil durch zu starken Luftzug mit den Wasserdämpfen auch die Alkohol- und Essigsäuredämpfe fortgeführt werden würden. Diese Art der Essigbereitung durch Gradirung muss daher vor Allem in geschlossenen Räumen vorgenommen werden. Sie geschieht in grossen hölzernen Bottichen, welche in einiger Entfernung über dem unteren einen zweiten vielfach durchlöcherten Boden haben. Ueber letzterem liegt eine hohe Schicht Hobelspäne, welche bis zum obersten Boden hinaufreicht. Dieser befindet ...

etwas tiefer im Fass angebracht als gewöhnlich, und ist siebartig fein durchlöchert. Durch dieses Sieb sickert das aufgegossene sogenannte Essiggut, die zu verarbeitende Mischung von 1 Thl. Branntwein, 6 bis 10 Thln. Wasser und 1 Thl. fertigem Essig tropfenweise auf die locker geschichteten Hobelspäne, und kommt so mit der im umgekehrten Sinne hindurchströmenden Luft in allergrösster Vertheilung in Berührung. Die Luft tritt durch seitlich im Fass unten über dem doppelten Boden angebrachte Oeffnungen ein, und durch einzelne in dem oberen siebartigen Boden befindliche kleine hölzerne Schornsteine aus. Nach zwei- der dreimal wiederholtem Gradiren der unten aus einem Krahn abfliessenden so gesäuerten Flüssigkeit ist der Alkohol meist völlig zu Essigsäure oxydirt. Auf den richtigen Verlauf dieser Essigbereitung ist die Regulirung der Temperatur in den betreffenden Räumen (den Essigstuben), so wie die des Luftwechsels und noch eine Menge anderer Umstände von grosser Bedeutung. (Ausführlichere Angaben darüber finden sich im Handwörterbuch der Chemie von Liebig etc. Bd. II, S. 982 ff. und in Otto's landwirthschaftliche Gewerbe.) In Bezug auf den chemischen Process verdient noch hervorgehoben zu werden, dass, worauf Liebig zuerst aufmerksam gemacht hat, bei mangelhaftem Luftzutritt, anstatt Essigsäure oder zugleich mit derselben Aldehyd als Oxydationsproduct des Alkohols auftritt, dessen Gegenwart sich durch seinen charakteristischen Geruch leicht zu erkennen giebt.

Je nach dem Material, woraus der Essig nach obigem Vorgange gewonnen wird, bezeichnet man ihn im täglichen Leben mit den Namen Weinessig, Bieressig, Obstessig, Branntweinessig (auch künstlicher Weinessig oder Spritessig genannt), die sich sowohl im Geschmack wie auch im Gehalt an Essigsäure mehr oder weniger von einander unterscheiden. Dieser Gehalt an Essigsäure variirt von 5 bis 15 Procent.

Ganz verschieden von dem beschriebenen Process der Essigbildung aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten ist die Gewinnung des sogenannten Holzessigs. Wird Holz in eisernen Cylindern zum Glühen erhitzt, so erhält man neben einer reichlichen Menge brennbarer Gase ein saures, flüssiges Destillat, den rohen Holzessig, welches immer stark rothbraun gefärbt und trübe ist, und einen intensiv brenzlichen Geruch besitzt. In der Ruhe scheidet sich daraus eine dickflüssige Masse, der sogenannte Holztheer, ab. Jener eigenthümliche Geruch wie die Farbe rühren hauptsächlich von flüchtigen Oelen her, welche schwerer als Wasser sind, Kreosot, Furfurol u. a. m. Neben Essigsäure enthält der rohe Holzessig ausserdem noch eine Menge anderer, theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Körper aufgelöst, Holzgeist, essigsaures Methyloxyd, Aceton, Ammoniak, verschiedene flüchtige organische Salzbasen u. a. m. — Es gelingt nicht, durch blosse Destillation die Essigsäure von den anderen flüchtigen Körpern zu trennen. Auch hat der destillirte Holzessig ganz denselben Geruch wie der rohe, und immer eine gelbliche Farbe.

Um aus dem Rohproduct mit möglichst geringem Kostenaufwande

im Grossen reinen Essig oder Essigsäure darzustellen, empfiehlt Völckel folgendes Verfahren (Annal. der Chemie, Bd. 82, S. 66 ff.). Der rohe Holzessig wird mit Aetzkalk gesättigt. Dabei scheidet sich ein Theil der darin aufgelösten harzartigen Körper in Verbindung mit Kalk aus, ein anderer Theil derselben bleibt gelöst und färbt die Lösung des essigsauren Kalkes tief dunkelbraun. Die durch längeres Stehenlassen oder durch Filtration geklärte Salzlösung wird in einem eisernen Kessel abgedampft, oder es wird, wenn man daraus zugleich den beigemengten Holzgeist gewinnen will, ein Theil davon aus einer kupfernen Destillirblase abdestillirt, der Rest dann weiter in offenen Gefässen verdampft. Wenn die Flüssigkeit bis etwa zur Hälfte verdunstet ist, so fügt man so viel Salzsäure hinzu, bis sie schwach sauer ist, bis nämlich eine kleine Probe derselben nach dem Erkalten Lackmuspapier deutlich röthet. Hierdurch wird ein grosser Theil des aufgelösten Harzes abgeschieden, welches in der kochenden Flüssigkeit zusammenballt und daher durch Abschäumen leicht entfernt werden kann. Ausserdem zersetzt die Salzsäure die noch in Auflösung befindlichen Kalkverbindungen von Phenylsäure, Kreosot und einigen anderen flüchtigen Körpern, die dann durch weiteres Abdampfen verjagt werden. Auf 150 Liter des angewandten rohen Holzessigs bedarf man hierzu ungefähr nur 4 bis 6 Pfund Salzsäure.

Die Lösung des essigsauren Kalks wird dann weiter bis zur Trockne abgedampft und die trockne Masse schwach geröstet, was am besten auf gusseisernen Platten geschieht. Dieses Rösten, welches der essigsaure Kalk bis zu einer gewissen Höhe der Temperatur sehr wohl verträgt, hat den Zweck, die dem Salz und dem darin enthaltenen Harze hartnäckig anhängenden flüchtigen empyreumatischen Substanzen auszutreiben, welche bei der folgenden Destillation des Salzes mit Säure der übergehenden Essigsäure einen übeln Geruch ertheilen würden. Jenes schwache Austrocknen muss daher mit grosser Sorgfalt geschehen und so lange fortgesetzt werden, bis die Masse, wenn sie erkaltet ist, gar nicht mehr oder höchstens nur noch sehr schwach riecht. Sie besitzt dann nur eine schmutzig braune Farbe.

Zur Zersetzung des so präparirten essigsauren Kalkes wendet man am zweckmässigsten Salzsäure und nicht Schwefelsäure an, weil der sich bildende schwefelsaure Kalk die Destillation wesentlich erschwert, und weil letztere immer eine übelriechende, stark mit schwefliger Säure imprägnirte Essigsäure liefert.

Wenn man, was sich durch einen vorläufigen Versuch im Kleinen jedesmal leicht bestimmen lässt, gerade nur so viel Salzsäure nimmt, als nöthig ist, um den essigsauren Kalk zu zersetzen, so ist die bei der nachherigen Destillation übergehende Essigsäure nur wenig salzsäurehaltig. In den meisten Fällen genügen 90 bis 95 Thle. rohe Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht zur Zersetzung von 100 Thln. jenes essigsauren Kalkes. Derselbe löst sich in der Salzsäure sehr gut zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit

unter Abscheidung von gefärbtem Harze, welches zweckmässig vor der Destillation mittelst eines Schaumlöffels oder durch Filtration durch ein leinenes Tuch getrennt wird, weil von diesem in der Wärme schmelzenden und obenauf schwimmenden Harze bei der Destillation leicht etwas durch Verspritzen mit übergerissen wird, und dadurch das Destillat gelblich gefärbt sein würde.

Die Destillation geschieht aus einer Destillirblase mit Helm aus Kupfer, verbunden mit einer Kühlröhre von Blei; bei einiger Vorsicht soll die destillirte Essigsäure weder Kupfer noch Blei enthalten. Sie ist vollkommen farblos, besitzt nur einen ganz schwachen empyreumatischen Geruch, der indess verschieden von dem des rohen Holzessigs ist, und wird durch salpetersaures Silberoxyd nur dann getrübt, wenn zur Zersetzung des Kalksalzes Salzsäure im Ueberschuss genommen war. Ihr specif. Gewicht schwankt zwischen 1,058 und 1,061; sie enthält dann über 50 Proc. wasserfreie Essigsäure; und man gewinnt etwa 60 Pfund Säure von dieser Stärke aus 150 Litres rohen Holzessigs. Der schwach brenzliche Geruch dieser Essigsäure, so wie die geringe Menge Salzsäure lässt sich leicht durch Destillation mit saurem chromsauren Kali entfernen, wovon $1/2$ bis 1 Proc. hinreicht, und welches dabei zu grünem Chromoxydsalz reducirt wird. Das Destillat darf dann durch concentrirte Schwefelsäure nicht mehr gefärbt werden, noch auch salpetersaures Silberoxyd nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak beim Erwärmen reduciren.

Auch aus dem gewöhnlichen Branntweinessig, am besten dem sogenannten Spritessig von 12 bis 15 Proc. wasserfreier Essigsäure, lässt sich leicht eine Säure von 40 Proc. erhalten, indem man denselben mit Kalk sättigt, die trübe und gefärbte Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch seiht, und in einem eisernen Kessel zur Trockne verdampft, dann den trocknen essigsauren Kalk, welcher, obgleich die Lösung durch die im Branntweinessig vorhandenen fremdartigen organischen Substanzen gefärbt ist, doch vollkommen weiss erscheint, mit käuflicher Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht destillirt. Nimmt man auf 100 Thle. trocknen essigsauren Kalk anstatt 140 Thle. Salzsäure, wie ungefähr die Rechnung erfordert, nur 110 bis 120 Thle., so enthält die abdestillirte Essigsäure nur eine Spur Salzsäure, welche geringe Menge in den wenigsten Fällen ihrer Anwendung schadet. Sie ist, auf diese Weise bereitet, vollkommen frei von empyreumatisch riechenden fremdartigen Producten.

Die Darstellung des reinen Essigsäurehydrats geschieht durch Zersetzung verschiedener essigsaurer Salze. Gewöhnlich dient dazu das unter dem Namen Bleizucker im Handel vorkommende essigsaure Bleioxyd. Dasselbe wird zunächst von seinem Krystallwasser befreit, dadurch dass man es in einer flachen Schaale zum Schmelzen erhitzt, und dann auf dieser Temperatur unter fortwährendem Umrühren erhält, bis es anfängt zu erstarren, und das Umrühren nicht mehr fortgesetzt werden kann. Die Temperatur wird alsdann noch etwas gesteigert, und das

Salz dabei erhalten, bis es staubig trocken geworden ist. (Es verträgt recht gut eine Temperatur von 200° C., ohne zersetzt zu werden.) Von diesem trocknen Salz werden 163 Thle. (1 At.) in einer tubulirten Retorte nach und nach unter beständigem Abkühlen von Aussen durch kaltes Wasser, mit 49 Thln. (1 At.) möglichst concentrirtem Schwefelsäurehydrat versetzt, worauf man die Mischung in dem sorgfältig verschlossenen Gefäss etwa 24 Stunden stehen lässt, bis sich die Schwefelsäure durch das Pulver gleichförmig verbreitet hat. Man destillirt alsdann die freie Essigsäure von dem gebildeten schwefelsauren Bleioxyd, am besten auf einem Chlorcalciumbade, oder unter sehr vorsichtigem Erwärmen auf dem Sandbade, in eine gut schliessende Vorlage über.

Zweckmässiger als mit Schwefelsäure, weil diese leicht ein mit schwefliger Säure verunreinigtes und auch nicht ganz wasserfreies Product liefert, bewirkt man, nach Mitscherlich, die Zersetzung des Bleisalzes mittelst sauren schwefelsauren Kalis. Um letzteres zu bereiten, übergiesst man 100 Thle. geglühtes neutrales schwefelsaures Kali mit 56 Thln. concentrirter Schwefelsäure, erhitzt die Salzmasse zum Schmelzen und erhält sie so lange im Fluss, als noch durch Entweichen von Wasser Sieden stattfindet. Das so entwässerte saure schwefelsaure Kali wird nach dem Erkalten zum feinsten Pulver gerieben, dann mit einer gleichen Gewichtsmenge des auf oben angegebene Weise scharf getrockneten, pulverigen essigsauren Bleioxyds rasch sehr innig gemengt, so dass während des Zusammenreibens keine Feuchtigkeit angezogen wird, das Gemenge darauf schnell in eine tubulirte Retorte gebracht und daraus die Essigsäure bei sehr gelinder Hitze abdestillirt. Der Rechnung nach würde 1 Thl. saures schwefelsaures Kali genügen, um 1,2 Thle. essigsaures Bleioxyd zu zersetzen, man nimmt aber besser gleiche Theile von beiden, da ein Ueberschuss des ersteren nichts schadet, im Gegentheil die Zerlegung befördert.

Statt des Bleisalzes kann man auch gut entwässertes Natronsalz zur Darstellung des Essigsäurehydrats benutzen, muss dann aber, um es durch Schwefelsäure vollständig zu zersetzen, 2 Atomgewichte der letzteren (98 Thle.) auf 1 Atom Natronsalz (82 Thle.) anwenden, so dass saures schwefelsaures Natron entsteht. Schon beim Vermischen beider in einer tubulirten Retorte destillirt in Folge eintretender starker Wärmeentwickelung ein Theil Essigsäure über. Die übrige Menge wird hernach durch gelindes Erwärmen abdestillirt. Wenn die Salzmasse schmilzt, ohne zu sieden, so ist die Destillation beendet.

Da die Schwefelsäure, selbst die möglichst concentrirte, stets etwas mehr Wasser enthält, als dem reinen Schwefelsäurehydrat zukommt, so sind in allen Fällen, wo Schwefelsäure zur Zersetzung essigsaurer Salze dient, die ersten Theile des Destillats wasserhaltig. Da bei diesen Destillationen von der rückständigen Salzmasse leicht etwas mit übergerissen wird, und diese Essigsäure meist auch noch etwas schweflige Säure aufgelöst enthält, so ist es zweckmässig, dieselbe nach Zusatz von etwas

trocknem Braunstein, welcher die schweflige Säure zerstört, noch einmal zu rectificiren, und den ersten Theil des Destillats, welcher aus wässeriger Essigsäure besteht, zu entfernen. Die letzten zwei Drittheile, welche man gesondert auffängt, lässt man hernach in einem verschlossenen Gefäss auf 0° C. erkalten. Dabei krystallisirt das Essigsäurehydrat aus. Man giesst davon die Mutterlauge ab, lässt die wieder geschmolzene Säure noch einmal krystallisiren, und darauf das nicht Erstarrte abermals davon abfliessen. Der so erhaltene reine Eisessig fängt dann erst bei 15° C. an zu schmelzen.

Eine andere sehr ergiebige Methode der Darstellung des Eisessigs, welche von Melsens herrührt, besteht darin, dass man saures essigsaures Kali, $KO.C_4H_3O_3 + HO.C_4H_3O_3$, erhitzt, wobei sich dasselbe in neutrales Salz und überdestillirendes reines Essigsäurehydrat spaltet. Man übergiesst in einer tubulirten Retorte essigsaures Kali mit überschüssiger, starker (40 procentiger) käuflicher Essigsäure, jedenfalls mehr als zur Bildung des sauren Salzes nöthig ist, und destillirt mit eingesenktem Thermometer. Zuerst geht eine sehr wässerige Säure über. Hernach steigt die Temperatur rasch, ohne dass erhebliche Mengen von Flüssigkeit übergehen; wenn sie 200° C., die Siede- und Zersetzungs-Temperatur des sauren essigsauren Kalis, erreicht hat, wechselt man die Vorlage. Was dann bei der allmälig auf 300° C. steigenden Temperatur abdestillirt, ist Essigsäurehydrat. Die Hitze darf jedoch 300° C. nicht übersteigen, weil sonst auch das rückständige neutrale Salz eine Zersetzung erfährt und die Säure dann mit Aceton verunreinigt ist. Das Destillat wird rectificirt, mit Entfernung der zuerst und zuletzt übergehenden Theile. Das rückständige essigsaure Kali kann aufs neue zur Darstellung von Essigsäurehydrat wie zuvor benutzt werden.

Um den Gehalt des Essigs in der käuflichen Essigsäure an reinem Essigsäurehydrat oder an wasserfreier Säure zu bestimmen, kann man sich zwar des Aräometers bedienen, allein man erhält damit keine genaue Resultate, theils weil bei sehr verschiedenem Säuregehalt die Differenzen im specifischen Gewichte verhältnissmässig sehr gering sind, theils weil die eigentlichen Essige meist noch fremde Stoffe beigemengt halten, welche das specifische Gewicht erhöhen. Von den verschiedenen in Vorschlag gebrachten Verfahrungsweisen giebt die volumetrische Methode das sicherste und genaueste Resultat, und ist dabei am schnellsten ausgeführt. Man titrirt eine kleine abgewogene Menge der zu prüfenden Säure, nachdem man sie mit einigen Tropfen Lackmustinctur versetzt hat, mit einer Normal-Aetznatronlösung oder mit Ammoniakflüssigkeit von bekanntem Ammoniakgehalt, bis die rothe Farbe in blau übergegangen ist, und berechnet dann aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter die Gewichtsmenge der in jener abgewogenen Flüssigkeit enthaltenen wasserfreien Essigsäure oder Essigsäurehydrat.

Verwandlungen der Essigsäure. Das Essigsäurehydrat gehört zu den wenigen organischen Verbindungen, welche eine starke Hitze

vertragen, ohne zersetzt zu werden. Selbst wenn man den Dampf derselben durch eine zur Vergrösserung der heissen Oberfläche mit Bimssteinstücken gefüllte, lebhaft rothglühende Porcellanröhre leitet, findet nur unvollständige Zersetzung statt. Unter den flüchtigen Zersetzungsproducten treten neben empyreumatisch riechenden, Kohlensäure enthaltenden Gasen, Aceton, Benzol, Phenyloxydhydrat und Naphtalin auf (Berthelot). Dieser Process bietet in mehrfacher Beziehung einiges Interesse dar, denn während meist die kohlenstoffreichen Substanzen von complicirter Zusammensetzung durch trockne Destillation, und überhaupt durch höhere Temperatur in kohlenstoffärmere Verbindungen von einfacherer Zusammensetzung zerfallen, sehen wir hier umgekehrt aus der Essigsäure mit 4 Atomen Kohlenstoff Körper hervorgehen, welche 12 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, wie das Phenyloxydhydrat und Naphtalin, und deren Zusammensetzungsweise jedenfalls nicht einfacher ist, als die der Essigsäure. Ausserdem lernen wir aus diesem Verhalten, dass sich die künstliche Bildung organischer Verbindungen nicht bloss auf solche erstreckt, welche nur wenige Kohlenstoffatome besitzen, sondern auch auf sehr kohlenstoffreiche Verbindungen. Denn da, wie weiter unten bei der Chloressigsäure erörtert wird, die Essigsäure sich künstlich auf geringen Umwegen aus den einfachen Elementen erzeugen lässt, so gehören nach Obigem auch das Phenyloxydhydrat, Benzol und Naphtalin zu den aus den unorganischen Stoffen künstlich darstellbaren Substanzen.

Viel leichter und exacter erfolgt die Zerlegung der Essigsäure durch Hitze, wenn gleichzeitig chemische Verwandtschaftskräfte mitwirken. So zerfällt dieselbe bei einer noch weit unter der Rothglühhitze liegenden Temperatur geradeauf in Kohlensäure und Aceton, wenn z. B. das Kalisalz erhitzt wird. Hier unterstützt offenbar die Verwandtschaft der starken Basis zur Kohlensäure das durch die Wärme eingeleitete Bestreben der einzelnen Atome in der Essigsäure, sich in einem anderen Sinne neu zu gruppiren. Zwei Atome essigsaures Salz zerfallen dabei in 1 Atom Aceton und 2 Atome kohlensaures Kali:

$$\underbrace{2\,KO.(C_2H_3)\,C_2O_3}_{\text{essigsaures Kali}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aceton}} + 2\,KO.C_2O_4.$$

In einem anderen Sinne erfolgt die Zerlegung des essigsauren Kalis (wie überhaupt derjenigen essigsauren Salze, welche ein Alkali oder eine der alkalischen Erden zur Basis haben) durch Erhitzen, wenn Kali- oder Natronhydrat (auch wohl Barium-, Strontium- oder Calciumoxydhydrat) gegenwärtig und zuvor innig damit gemengt ist. Die Producte sind in diesem Falle Methylwasserstoff und kohlensaures Kali: $KO.(C_2H_3)C_2O_3 + KO.HO = (C_2H_3)\,H + 2\,KO.C_2O_4$ (vergl. S. 274).

Chlorgas entzieht dem Essigsäurehydrat je nach den Umständen ein oder alle drei Wasserstoffatome, wobei Monochloressigsäure, $HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}C_2O_3$, und Trichloressigsäure, $HO.C_2Cl_3C_2O_3$, entste-

hen (s. d.). Brom und Jod bewirken selbst unter Mitwirkung des stärksten Sonnenlichtes eine analoge Veränderung nicht.

Salpetersäure, auch im höchsten Grade der Concentration, greift die Essigsäure selbst bei anhaltendem Erhitzen nicht an; Ueberjodsäure oxydirt sie aber zu Ameisensäure und Kohlensäure, wobei sie selbst zu Jodsäure reducirt wird.

Schwefelsäurehydrat und Essigsäurehydrat mischen sich, ohne auf einander einzuwirken. Beim Erhitzen entweicht Kohlensäure nebst schwefliger Säure und wasserhaltige Essigsäure destillirt über. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sie sich zu einer Doppelsäure, der sogenannten Essigschwefelsäure, $2\,HO.\left\{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\}C_2O_3 \\ SO_3 \end{matrix}\right.$ (s. d.).

Die Essigsäure löst Silberoxyd wie auch Quecksilberoxyd leicht auf, ohne indess die beiden Metalloxyde zu reduciren. Dadurch unterscheidet sie sich von der Ameisensäure (s. S. 579 u. 582).

Das Essigsäurehydrat leitet kaum den galvanischen Strom, und auch die wässerige Säure ist ein schlechter Leiter derselben. Bei der Elektrolyse einer den Strom sehr gut leitenden concentrirten wässerigen Lösung von essigsaurem Kali zerfällt die Säure am + Pole durch einfachen Oxydationsprocess in Methyl und Kohlensäure (s. S. 234 ff.).

Wasserfreie Essigsäure (Essigsäureanhydrid): $C_4H_3O_3$. Sie ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von sehr starkem, dem der gewöhnlichen Essigsäure ähnlichen, aber intensiveren Geruch, der zugleich an den Geruch von Weissdornblüthen erinnert. Sie ist mit Wasser nicht mischbar, und sinkt wie Oeltropfen darin zu Boden; erst durch Schütteln oder schwaches Erwärmen entsteht die Auflösung derselben, indem sie sich chemisch damit verbindet. Ihr specifisches Gewicht beträgt 1,0969 bei 0° C. Ihre Dampfdichte ist gleich 3,47 gefunden (ber. 3,52); sie siedet bei 137,5° C.

Nach Gerhardt, dem wir die Entdeckung der wasserfreien Essigsäure verdanken, erhält man dieselbe durch Zerlegung des essigsauren Kalis mittelst Phosphoroxychlorid, wobei 6 At. des ersten mit 1 At. des letzteren in Wechselwirkung treten, und sich damit in 3 At. Chlorkalium, 1 At. phosphorsaures Kali und 6 At. Essigsäureanhydrid verwandeln:

$$6\,(KO.C_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = 3\,KCl + 3\,KO.PO_5 + 6\,C_4H_3O_3.$$

Hiernach würden etwa 4 Gewichtstheile essigsaures Kali auf 1 Gewichtstheil Phosphoroxychlorid anzuwenden sein. Obiger Zersetzungsprocess durchläuft zwei Phasen, wie Gerhardt gezeigt hat. Zuerst nämlich bildet sich aus essigsaurem Kali und Phosphoroxychlorid phosphorsaures Natron und Acetoxylchlorid, welche flüchtige Verbindung beim Zusammenkommen jener Substanzen sogleich ohne äussere Erwärmung überdestillirt. Die Essigsäure des obigen Salzes wird wirklich fast völlig in

Acetoxylchlorid übergeführt, wenn man nur 3 At. essigsaures Kali auf 1 At. Phosphoroxychlorid einwirken lässt:

$$\underbrace{3\,(KO.C_4H_3O_3)}_{\text{essigsaures Kali}} + PO_2Cl_3 = 3\,KO.PO_5 + \underbrace{3\,(C_4H_3O_2Cl)}_{\text{Acetoxylchlorid.}}$$

Diese 3 At. Acetoxylchlorid verwandeln sich dann weiter mit den anderen Atomen essigsaures Kali, wenn sie ihm dargeboten werden, zu 3 At. Chlorkalium und 6 At. wasserfreie Essigsäure:

$$3\,(KO\,C_4H_3O_3 + 3\,(C_4H_3O_2Cl) = 3\,KCl + 6\,C_4H_3O_3.$$

Die Darstellung der wasserfreien Essigsäure geschieht am besten so, dass man zu etwa 2 Thln. geschmolzenes und hernach fein gepulvertes, wasserfreies essigsaures Kali in einer tubulirten Retorte durch einen mit einem Kork in den Tubulus eingesetzten und zu einer feinen Spitze ausgezogenen Trichter 1 Thl. Phosphoroxychlorid tropfenweise einfliessen lässt, und die zum grössten Theile schon ohne künstliche Erwärmung übergehende Flüssigkeit (aus Acetoxylchlorid und wasserfreier Essigsäure nebst etwas unverändertem Phosphoroxylchlorid bestehend) aufs Neue und so oft über frisches essigsaures Kali destillirt, bis das Product, die wasserfreie Essigsäure, frei von der Chlorverbindung ist, was man leicht daran erkennt, dass ein Tropfen davon, mit Wasser geschüttelt, darin keine Chlorwasserstoffsäure mehr erzeugt. In der Regel genügen drei bis vier solcher Rectificationen über essigsaures Kali, wenn man von diesem eine hinlängliche Menge nimmt.

Da die wasserfreie Essigsäure mit essigsaurem Kali eine feste chemische Verbindung eingeht, die erst bei einer verhältnissmässig ziemlich hohen Temperatur zersetzt wird, so muss man für jene Rectificationen eine bedeutend beträchtlichere Hitze anwenden, als für die Darstellung des Acetoxylchlorürs nöthig ist. Zuletzt rectificirt man das flüssige Product mit eingesenktem Thermometer für sich, und sammelt, nach Beseitigung der geringen Menge Flüssigkeit, die unter 137,8° C. übergeht, das, was bei dieser Temperatur abdestillirt, als reines Essigsäureanhydrid.

Die Darstellung desselben gelingt auch leicht mittelst des Dreifach-Chlorphosphors. Man lässt dasselbe auf die eben beschriebene Weise tropfenweise zu etwas mehr als der doppelten Gewichtsmenge geschmolzenen und dann gepulverten essigsauren Kalis einfliessen. Es destillirt zuerst, ohne dass man zu erwärmen braucht, Acetoxylchlorid, mit etwas unverändertem Chlorphosphor gemengt, über; die Menge desselben beträgt etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Dreifach-Chlorphosphors. Alsdann muss man erhitzen, und in die gewechselte Vorlage geht nun wasserfreie Essigsäure über, dem Gewichte nach etwa ein Drittel so viel als Chlorphosphor angewandt war. Dieselbe ist frei von Chlorverbindung, enthält jedoch noch Spuren einer phosphorhaltigen Substanz von der Zersetzung des rückständigen phosphorigsauren Salzes herrührend, die sich durch einen schwachen lauchartigen Geruch zu erkennen giebt. Durch

Rectification über essigsaures Kali erhält man sie aber leicht rein. Jene Zersetzung lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$3(KO.C_4H_3O_3) + PCl_3 = 2(C_4H_3O_2Cl) + C_4H_3O_3 + 2KO.PO_3 + KCl.$$

Die wasserfreie Essigsäure geht in Berührung mit feuchter Luft allmälig in Essigsäurehydrat über, und muss deshalb in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. — Rauchende Schwefelsäure erhitzt sich damit, und unter Entwickelung von Kohlensäure entsteht eine gepaarte Säure von noch nicht ermittelter Natur. Ihr Verhalten gegen cyansaures Aethyloxyd ist schon S. 179 erörtert.

Kalium, in wasserfreie Essigsäure gebracht, bewirkt eine lebhafte Reaction; es entweicht ein Gas, welches sich nicht entzündet, wenn man das Kalium in sehr kleinen Stücken einträgt, und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von Nadeln, welche aus wasserfreiem, saurem essigsauren Kali bestehen. Gleichzeitig bildet sich eine angenehm ätherartig, dem Essigäther ähnlich riechende Substanz, deren Geruch besonders dann scharf hervortritt, wenn man die Masse zur Beseitigung der freien Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Es würde von Interesse sein zu ermitteln, was diese, wie es scheint, in Wasser lösliche riechende Substanz ist, und in welcher Beziehung sie zur Essigsäure steht.

Aehnlich wie das Kalium wirkt fein granulirtes Zink ein, jedoch mit weniger Lebhaftigkeit und erst bei 100° C. Das dabei entweichende Gas besitzt in hohem Grade jenen ätherischen Geruch, der jedoch verschwindet, wenn man es durch Kalilauge leitet. Was von dieser nicht absorbirt wird, ist reines Wasserstoffgas.

Essigsaure Salze. Die neutralen essigsauren Salze sind sämmtlich in Wasser, grösstentheils auch in Alkohol löslich; die einzigen in kaltem Wasser schwer löslichen Verbindungen sind das essigsaure Silberoxyd und Quecksilberoxydul, welche übrigens von heissem Wasser in grosser Menge aufgenommen werden. Man erhält die essigsauren Salze theils durch Auflösen von Metall, Metalloxyd oder kohlensaurem Metalloxyd in Essigsäure, theils durch doppelte Zersetzung von essigsaurem Bleioxyd oder essigsaurem Baryt mit den betreffenden schwefelsauren Basen. Die meisten krystallisiren leicht und in deutlichen Formen. Einige derselben verbinden sich mit Essigsäure zu sauren Salzen. Andererseits hat die Säure grosse Neigung, basische Verbindungen zu bilden, besonders mit Kupferoxyd und Bleioxyd. — Kupfer und Blei werden zwar von der Essigsäure, selbst kochender, nicht angegriffen, aber in nicht unbedeutender Menge unter Bildung von basischen Salzen gelöst, wenn Luft Zutritt hat, aus welcher die genannten Metalle unter diesen Umständen begierig Sauerstoff aufnehmen. Auf diese Weise entsteht das mit dem Namen Grünspan bezeichnete, giftige basisch essigsaure Kupferoxyd, und darf man daher Essig enthaltende, überhaupt saure oder sich leicht säuernde Speisen in kupfernen Gefässen wohl kochen, aber nicht darin erkalten oder längere Zeit stehen lassen.

Von dem Verhalten der essigsauren Salze beim Erhitzen ist bereits S. 616 die Rede gewesen. Bei der trocknen Destillation derjenigen von ihnen, welche schwache Basen enthalten, entsteht verhältnissmässig nur wenig Aceton neben brenzlichen ölartigen Producten. Diese verlieren dabei den grössten Theil ihrer Säure unverändert.

Von den stärkeren Mineralsäuren wird die Essigsäure aus ihren Verbindungen frei gemacht und giebt sich dann durch ihren charakteristischen Geruch leicht zu erkennen. Fügt man einem essigsauren Salz ausser Schwefelsäure noch etwas Alkohol zu, so entsteht essigsaures Aethyloxyd (Essigäther), dessen eigenthümlich erfrischender, ätherartiger Geruch ebenfalls leicht und deutlich die Gegenwart von Essigsäure anzeigt. Ein weiteres Erkennungsmittel der essigsauren Salze gewährt die je nach der Verdünnung mehr oder weniger rubinrothe Farbe, welche ihren wässerigen Lösungen durch Zusatz von etwas Eisenchlorid ertheilt wird, in Folge der Bildung von essigsaurem Eisenoxyd, und die Thatsache, dass diese Lösungen selbst bei ziemlicher Verdünnung mit Wasser und auch bei Ueberschuss von Essigsäure durch Kochen braunes basisch essigsaures Eisenoxyd fallen lassen.

Zur Erkennung sehr kleiner Mengen von Essigsäure in einem essigsauren Salze erhitzt man dasselbe (wenn es nicht schon eine alkalische Base enthält) in einem Retörtchen mit mässig verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt das sorgsam aufgefangene saure Destillat mit kohlensaurem Kali, dampft zur Trockne ab, mischt den Rückstand innig mit wenig fein gepulverter arseniger Säure, und erhitzt diese Mischung in einem Röhrchen über der Spirituslampe. Das essigsaure Kali zerlegt sich hierbei mit der arsenigen Säure unter Bildung von Kakodyloxyd, dessen penetranter charakteristischer Geruch den sichersten Beweis von der Gegenwart der Essigsäure in dem geprüften Salz liefert. Hierbei ist indessen ein Umstand zu berücksichtigen, welcher, wenn nicht gekannt oder nicht gehörig beachtet, besonders Ungeübte und mit dieser Reaction wenig Vertraute irre führen kann. Nämlich auch bei starkem Erhitzen von reinem kohlensauren Kali mit arseniger Säure in einer Glasröhre bemerkt man einen deutlichen arsenikalischen Geruch, und die erhitzte Masse schwärzt sich gelinde, ähnlich wie es bei der Bildung von Kakodyloxyd vorkommt. Der Geruch und die Schwärzung rühren von freiem Arsen her, dessen Abscheidung aus der arsenigen Säure bei Gegenwart von kohlensaurem Kali durch Bildung von arsensaurem Kali bewirkt wird. Uebrigens ist jener Geruch des sublimirenden Arseniks durchaus verschieden von dem des Kakodyls; auch findet diese Reduction der arsenigen Säure erst bei starkem Glühen statt, während bei Gegenwart von essigsaurem Kali der Kakodylgeruch gleich in den ersten Augenblicken des Erhitzens deutlich hervortritt. — Eine zweite Methode, die kleinsten Mengen Essigsäure mit Sicherheit nachzuweisen, besteht darin, dass man die Flüssigkeit, worin man dieselbe vermuthet, resp. das Destillat von der mit Schwefelsäure versetzten Substanz, mit frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyd

kocht, die heiss filtrirte Flüssigkeit bis auf ein Minimum eindampft, und dann einen Tropfen davon auf einem Glasplättchen unter dem Mikroskop erkalten oder weiter verdunsten lässt. Die eigenthümliche Form des in kaltem Wasser schwer löslichen und daher meist schon beim Erkalten deutlich krystallisirenden essigsauren Silberoxyds ist nicht leicht mit anderen Formen zu verwechseln. Um ganz sicher zu gehen, ist es immer rathsam, daneben einen Tropfen reiner essigsaurer Silberoxydlösung krystallisiren zu lassen.

In einem Gemenge von essigsaurem und ameisensaurem Salz kann man die beiden Säuren dadurch neben einander erkennen und von einander trennen, dass man die durch Destillation mit Schwefelsäure erhaltene saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, die abfiltrirte Salzlösung zur Trockne verdampft und das trockne gepulverte Bleisalz mit Alkohol auszieht, welcher das essigsaure Bleioxyd aufnimmt, das ameisensaure Bleioxyd hingegen ungelöst zurücklässt.

Essigsaures Kali: $KO.C_4H_3O_3$. Dieses neutrale Salz krystallisirt sehr schwierig, und nur dann in langen wasserhellen Säulen, wenn man die durch Abdampfen höchst concentrirte Lösung längere Zeit bei niederer Temperatur stehen lässt. Durch weiteres Eindampfen scheidet es sich als eine blätterige, lockere, blendend weisse Masse ab, die sich fettig anfühlt, an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Es ist so leicht löslich, dass es von siedendem Wasser nur $^1/_8$ seines Gewichts zur Auflösung bedarf. Diese Flüssigkeit siedet bei 169°C. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch, schmeckt warm und stechend salzig. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. 2 Thle. siedender und 3 Thle. kalter absoluter Alkohol genügen, um 1 Thl. des Salzes aufzunehmen. Aus dieser Lösung fällt durch Einleiten von Kohlensäure eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Kali nieder, wobei die Essigsäure frei wird, zum Theil Essigäther erzeugt. Aether schlägt das essigsaure Kali aus der alkoholischen Lösung krystallinisch nieder. Das trockne Salz ist ohne Zersetzung schmelzbar, und lässt sich sogar noch weit über den Schmelzpunkt hinaus erhitzen, ohne zersetzt zu werden. Erst bei einer Temperatur, die von der Rothgluth nicht mehr weit entfernt ist, zerlegt es sich der Hauptsache nach in kohlensaures Kali und Aceton. Dabei erzeugen sich ausserdem brennbare Gase, ein empyreumatisches Oel, Wasser und Kohle. — Das geschmolzene Salz bildet eine dunkele ölartige Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder zu einer vollkommenen weissen undurchsichtigen krystallinischen Masse gesteht. Es scheint sich während des Erkaltens bei der dem Erstarrungspunkt nahe kommenden Temperatur auszudehnen. Denn wenn man, nachdem das in einem Porcellantiegel geschmolzene Salz auf der Oberfläche sich mit einer festen Kruste bedeckt hat, diese Decke an einer Stelle durchbricht, so quillt aus dieser Oeffnung eine bedeutende Menge der sich wurmförmig heraufwindenden und sogleich erstarrenden halbflüssigen Masse. Dies wiederholt sich,

wenn man hernach die Decke an einer anderen Stelle durchstösst, bis zuletzt alles erstarrt ist.

Das essigsaure Kali (*Kali aceticum*) wird als Arzneimittel gebraucht und innerlich gegeben. In der doppelten Gewichtsmenge Wasser gelöst ist es als *Liquor Kali acetici* officinell. In sehr verdünnter und mit Kohlensäure imprägnirter Auflösung, wie man durch Neutralisiren von gewöhnlichem Essig mit kohlensaurem Kali erhält, bildet es die *Pt. Riveri*.

Eine sehr verdünnte wässerige Lösung von essigsaurem Kali verwandelt sich nach langem Stehen unter Schimmelbildung in kohlensaures Salz. Jod färbt das trockne Salz schön indigblau, und beim Reiben nimmt die Masse einen kupferähnlichen Metallglanz an.

Saures essigsaures Kali: $KO \, . \, C_4H_3O_3 + HO \, . \, C_4H_3O_3$, entsteht, wenn man das neutrale Salz mit einer äquivalenten Menge Essigsäure eindampft. Es scheidet sich dann bei hinreichender Concentration der Flüssigkeit während des Erkaltens in blättrigen, biegsamen, prismatischen Krystallen oft von bedeutender Grösse ab. Aus der Mutterlauge erhält man noch mehr davon durch weiteres Eindampfen oder durch Hinstellen unter eine Glasglocke mit Schwefelsäure. Jene Krystalle enthalten, nach Thomson, noch 6 At. Krystallwasser, verlieren dasselbe aber beim Erwärmen auf 100° bis 120° C. An feuchter Luft zerfliessen sie, indess bei Weitem nicht so rasch wie das neutrale Salz. Auch in Alkohol, besonders heissem, lösen sie sich auf. — Das trockne Salz schmilzt bei 148° C., geräth bei 200° C. ins Kochen und verliert dabei, während die Siedetemperatur fortwährend, zuletzt bis 300° C. steigt, die Hälfte seiner Säure, welche als reines Essigsäurehydrat übergeht (s. S. 615). Ueber 300° C. erfolgt weitere Zersetzung.

Wasserfreies saures essigsaures Kali: $KO \, . \, C_4H_3O_3 + C_4H_3O_3$. Dieses Salz, von dem vorigen wesentlich verschieden, ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem sauren chromsauren Kali, $KO \, . \, CrO_3 + CrO_3$, an die Seite zu stellen. Beiden fehlt das basische Wasseratom der gewöhnlichen normalen sauren Salze. Man erhält dasselbe, nach Gerhardt, durch Auflösen von geschmolzenem neutralem essigsaurem Kali in wasserfreier Essigsäure bei Siedhitze, aus welcher Lösung es sich dann beim Erkalten in farblosen Nadeln abscheidet, die im Wasser sehr leicht löslich, jedoch an feuchter Luft weniger zerfliesslich sind als das neutrale essigsaure Kali. Durch Auspressen von der anhängenden wasserfreien Essigsäure gereinigt, und über Schwefelsäure getrocknet, hält es sich an der Luft, wenn dieselbe nicht allzu feucht ist, einige Stunden lang scheinbar trocken, während das neutrale Salz unter gleichen Verhältnissen fast sogleich zerfliesst. Nach einiger Zeit wird aber auch das saure Salz feucht und zerfliesst zuletzt vollständig. Das trockne Salz giebt beim Erhitzen wasserfreie Essigsäure aus, die überdestillirt, und neutrales Salz bleibt zurück. — Es ist nicht angegeben, wäre aber wichtig zu wissen, ob die wässerige Lösung die

ses sauren Salzes beim Eindampfen wieder dasselbe wasserfreie saure essigsaure Kali absetzt, oder, was jedenfalls viel wahrscheinlicher ist, das zuvor beschriebene saure Salz mit 1 At. basischen Wassers.

Das wasserfreie saure essigsaure Kali bildet sich auch durch Behandlung von wasserfreier Essigsäure mit Kalium, welches sich darin unter lebhafter Einwirkung und Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst, worauf nach einiger Zeit die ganze Flüssigkeit zu einer Masse feiner Nadeln erstarrt, die obige Zusammensetzung haben. Dieser Process ist noch etwas dunkel, da noch nicht ermittelt ist, was hierbei aus den übrigen Bestandtheilen des Essigsäure-Atoms wird, welchem von dem Kalium die Elemente des Wassers entzogen sind: $3\,C_4H_3O_3 + K = (KO\,.\,C_4H_3O_3 + C_4H_3O_3) + H + (C_4H_2O_2?)$.

Essigsaures Natron: $NaO.C_4H_3O_3 + 6\,HO$, krystallisirt beim Erkalten seiner heissen wässerigen Lösung in durchsichtigen schiefen rhombischen Säulen, deren spitze Seitenkanten abgestumpft sind. An der Luft verwittern sie nur wenig, rascher und vollständig bei gelindem Erwärmen. Bei 100° C. schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und verlieren dasselbe vollständig. Das wasserhaltige Salz löst sich in 3 bis 4 Theilen kalten, und in etwa der halben Gewichtsmenge siedend heissen Wassers, so wie in 2 Thln. kochenden absoluten Alkohols. — Es hat einen salzig bitteren Geschmack. Wird das in seinem Krystallwasser schmelzende Salz mit einer Oelschicht bedeckt, so bleibt es auch nach dem Erkalten noch einige Zeit flüssig, erstarrt dann aber augenblicklich, sobald man einen Krystall desselben Salzes hineinbringt. Die entwässerte Verbindung ist schmelzbar, und verträgt wie das Kalisalz schwache Glühhitze, ohne zersetzt zu werden. In höherer Temperatur giebt es dieselben Zersetzungsproducte wie dieses. Ein saures Salz ist noch nicht bekannt.

Essigsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO\,.\,C_4H_3O_3$. Man erhält es als eine feste weisse Salzmasse durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in Essigsäurehydrat. Dieselbe ist geruchlos, leicht löslich in Wasser und Alkohol und hat einen unangenehmen, salzigen Geschmack. Es gelingt nicht, dieses Salz durch Abdampfen der wässerigen Lösung, wie man sie durch Neutralisation von gewöhnlicher Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammoniak erhält, darzustellen, weil es sich theilweise mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, theils auch Ammoniak verliert und in saures Salz übergeht. Indessen erhält man es, nach Thomson, in Säulen krystallisirt, wenn man die neutrale Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in starker Essigsäure im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lässt.

Die wässerige Lösung hat einen eigenthümlichen Geruch, einen kühlend stechenden Geschmack, und verwandelt sich bei einiger Verdünnung nach längerer Zeit, unter Abscheidung von Flocken, in kohlensaures Ammoniak. Sie ist ein Lösungsmittel für kohlensaures und schwe-

felsaures, phosphorsaures und oxalsaures Bleioxyd. Sie wird unter dem Na-
men *Spiritus Mindereri* und *Liquor ammonii acetici* als Arzneimittel gebraucht,
wirkt schweisstreibend. — Das feste Salz wird beim Erhitzen mit wasserfreier
Phosphorsäure in Methylcyanid und Wasser umgewandelt (s. S. 266).

Ein saures Ammoniumoxydsalz erhält man durch Destillation
einer innigen trocknen Mischung von gleichen Gewichtstheilen essig-
sauren Kalis und Chlorammoniums. Dabei entweicht zuerst Ammoniakgas
und hernach destillirt das saure essigsaure Ammoniumoxyd als schwere
dicke Flüssigkeit in die Vorlage über, die alsbald zu einer strahlig kry-
stallinischen Masse erstarrt. Es schmilzt bei 76° C., lässt sich bei 120° C.
unverändert destilliren, reagirt sauer, zerfliesst an feuchter Luft und wird
auch von Alkohol leicht gelöst.

Essigsaures Lithion: $LiO . C_4H_3O_3 + 4HO$, krystallisirt aus
wässeriger Lösung in zolllangen rhombischen Säulen, die an trockner Luft
nicht verwittern, bei 70° C. in ihrem Krystallwasser schmelzen und da-
bei ihr Wasser verlieren. Das trockne Salz ist ohne Zersetzung schmelz-
bar, es zerfliesst an feuchter Luft, und ist auch in Alkohol leicht löslich.

Essigsaurer Baryt: $BaO . C_4H_3O_3 + HO$, kann unmittelbar
aus dem Schwefelbarium durch Kochen mit Essigsäure gewonnen wer-
den, und krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung beim freiwil-
ligen Verdunsten in platten vierseitigen zugeschärften Säulen mit 1 At.
Wasser, wenn die Temperatur während des Verdunstens über 15° C.
liegt. Bei einer unter 15° C. liegenden Temperatur erhält man Kry-
stalle von der Form des neutralen essigsauren Bleioxyds mit 3 At. Kry-
stallwasser, welche leicht verwittern. — Der essigsaure Baryt ist sehr
leicht löslich im Wasser, und, nach Liebig, in kaltem mehr als in hei-
sem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Gewöhn-
licher Alkohol nimmt wenig davon auf. In absolutem Alkohol ist es un-
löslich. — Das durch Erhitzen auf 100° C. erhaltene trockne Salz zer-
fällt beim Erhitzen fast geradeauf in kohlensauren Baryt und Aceton.

Das Strontiansalz, dem vorigen ganz ähnlich, krystallisirt unter
denselben Verhältnissen mit $^1/_2$ und 4 At. Wasser. — Das Kalksalz
schiesst in nadelförmigen, Wasser enthaltenden Krystallen an, welche an
der Luft verwittern und herbe, bitter-salzig schmecken. Es verträgt
eine ziemlich starke Hitze, ohne zersetzt zu werden. In Wasser löst
es leicht, in Alkohol schwerer löslich. Eine Doppelverbindung desselben
mit Chlorcalcium, $CaO . C_4H_3O_3 + CaCl + 10HO$, schiesst in gros-
sen luftbeständigen Krystallen an, die ihr Wasser unter Beibehaltung
ihrer Gestalt erst bei 100° C. verlieren, wenn man die wässerige Lösung
beider zu gleichen Atomen langsam verdunsten lässt.

Essigsaure Magnesia: $MgO . C_4H_3O_3 + 4HO$, krystallisirt schwie-
rig, am besten, wenn man die in der Wärme stark concentrirte Lösung
möglichst langsam erkalten lässt. Beim weiteren Abdampfen erhält man eine
amorphe, klebrige, gummiartige Masse. Es ist auch in Alkohol leicht löslich.

Essigsaure Thonerde. Dieses für die Färberei und Druckerei

sehr wichtige, als Beizmittel benutzte Salz erhält man in wässeriger Lösung durch Fällen von schwefelsaurer Thonerde mit essigsaurem Bleioxyd und Abfiltriren vom ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyde. Das eigentliche neutrale Salz von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 3 C_4H_3O_3$, ist noch nicht dargestellt. Durch rasches Eindampfen jener Lösung bei niederer Temperatur erhält man eine feste, in Wasser vollkommen lösliche Masse von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 2 C_4H_3O_3 + 4 HO$. Ein anderes, aber unlösliches basisches Salz von ähnlicher Zusammensetzung, $Al_2O_3 . 2 C_4H_3O_3 + 5 HO$, scheidet sich in Form einer weissen Kruste aus, wenn man die obige wässerige Lösung, die nicht weniger als 4 bis 5 Proc. Thonerde enthalten darf, einige Tage hindurch in der Kälte stehen lässt. Beim Erwärmen derselben Lösung scheidet sich ein ähnliches Salz mit 2 At. Wasser, $Al_2O_3 . 2 C_4H_3O_3 + 2 HO$, in Form eines körnigen Pulvers aus (W. Crum).

Die essigsaure Beryllerde ist leicht löslich und bildet nach Eindampfen der Lösung eine amorphe durchsichtige gummöse Masse von süsslich herbem Geschmack. — Das essigsaure Thoriumoxyd erhält man in Gestalt einer trüben, schleimigen Masse durch Uebergiessen des Oxydhydrats mit überschüssiger Essigsäure. Die kohlensaure Thorerde vertheilt sich in der Essigsäure unter Aufbrausen, und nur wenig davon geht in Lösung. Durch Verdampfung der Masse bei gelinder Wärme erhält man in beiden Fällen einen amorphen, milchweissen Rückstand, der nur wenig in Wasser löslich ist. — Essigsaure Zirkonerde trocknet beim Abdampfen zu einem amorphen weissen Pulver ein, welches an feuchter Luft zerfliesst, und auch in Alkohol leicht löslich ist. — Essigsaure Yttererde krystallisirt in rosenfarbenen rhombischen vierseitigen Prismen, mit 2 At. Wasser, hält sich an der Luft unverändert. — Das essigsaure Ceroxydul schiesst in zarten, luftbeständigen Nadeln an, welche sich ohne Zersetzung schmelzen lassen, in Alkohol nur wenig sich lösen.

Essigsaures Chromoxydul: $CrO . C_4H_3O_3 + HO$. Werden essigsaures Natron in verdünnter Lösung und Chromchlorür im Aequivalentverhältniss bei Ausschluss der Luft gemischt, so erhält man eine violettrothe Lösung, aus welcher sich jenes Salz alsbald in kleinen rothen glänzenden Krystallen absetzt, die an der Luft sich schnell oxydiren und dadurch in ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver verwandeln, weshalb man sie im Vacuum trocknen und in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäss aufbewahren muss. Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, wird die Verbindung durch die rasche Oxydation wirklich entzündet. Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig, leichter in heissem Wasser löslich. Die rothe Lösung nimmt an der Luft bald die violette Farbe der Chromoxydsalze an. — Das essigsaure Chromoxyd trocknet bei gelinder Wärme zu einer undeutlich krystallinischen, grünen, luftbeständigen Salzmasse ein.

Essigsaures Eisenoxydul, $FeO . C_4H_3O_3 + 4 HO$, erhält man

durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in warmer Essigsäure bei abgehaltenem Luftzutritt. Aus dieser ebenfalls bei Luftausschluss abgedampften, concentrirten Lösung krystallisirt es in kleinen seideglänzenden Nadeln von grünlich weisser Farbe. Es oxydirt sich, besonders in Lösung, ungemein rasch an der Luft.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil der *Tinctura Martis adstringens*, welche durch Kochen von 1 Theil Eisenfeile mit 6 Thln. rohem Essig, Abdampfen der Lösung auf den vierten Theil des Volumens und Versetzen dieser concentrirten Flüssigkeit mit Zimmtwasser dargestellt wird. Die *Tinctura acetatis Ferri* ist eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd in Weingeist, durch Digestion von 1 Thl. Eisenvitriol, 2 Thln. essigsaurem Kali und 20 Thln. Weingeist erhalten. — Das essigsaure Eisenoxydul findet als Beize in der Färberei und beim Zeugdruck Anwendung.

Essigsaures Eisenoxyd. Es ist nicht gelungen, eine krystallisirte Verbindung von Essigsäure und Eisenoxyd, noch überhaupt ein derartiges festes Salz von constanter Zusammensetzung hervorzubringen. Durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit essigsaurem Baryt erhält man eine stark rothe Salzlösung, wahrscheinlich von neutralem essigsauren Eisenoxyd, welche beim Abdampfen in gelinder Wärme eine braune gallertartige Masse hinterlässt, die sich im Wasser vollständig wieder auflöst, und auch in Alkohol löslich ist. Geschieht das Abdampfen durch etwas zu starke Wärme, so entweicht ein Theil der Essigsäure, und es bleibt dann ein basisches Salz zurück. Eine ganz ähnliche dunkelrothe Salzlösung entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem feuchtem Eisenoxydhydrat in Essigsäure. Dieselbe enthält, wenn die Säure vollständig gesättigt ist, ein basisches Salz, nach Bolte $Fe_2O_3 . C_4H_3O_3$, nach Janssen $2\ Fe_2O_3 . C_4H_3O_3$. Es kommt häufig vor, dass diese Lösung gallertartig gerinnt. Dies soll, nach Janssen, besonders dann geschehen, wenn das angewandte Eisenoxydhydrat noch Kali oder Natron enthält. Die gallertartige Masse soll nämlich eine Doppelverbindung von basisch essigsaurem Eisenoxyd und essigsaurem Alkali sein. In der That bewirkt essigsaures Kali in einer klaren Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd sogleich eine Trübung, die mit der Ausscheidung des ganzen Eisengehalts endigt. Verwendet man zur Darstellung dieses essigsauren Eisenoxyds ein kohlensäurehaltiges Eisenoxydhydrat, durch rasches Ausfällen von Eisenchloridlösung mit sauren kohlensauren Alkalien unter beständigem Umrühren erhalten, so erhält man bei gelindem anhaltendem Erwärmen des ausgewaschenen Niederschlags mit Essigsäure zuerst eine steife Gallerte, die dann unter Entweichen von Kohlensäure allmälig flüssig wird und sich löst (Janssen). Diese Lösung bleibt bei längerem Aufbewahren klar, aber auch nur dann, wenn man zur Ausfällung genau die richtige Menge des kohlensauren Alkalis getroffen hat, was immer vom Zufall abhängt.

Am besten bewirkt man die Fällung des Eisenoxydhydrats zum Zwecke der Bereitung eines in Lösung haltbaren essigsauren Eisenoxyds

durch Ammoniak, und zwar so, dass man letzteres in einem starken Strahle in eine verdünnte Auflösung von Eisenchlorid unter fortwährendem Rühren einfliessen lässt, bis rothes Lackmuspapier von der Flüssigkeit deutlich gebläut wird. Man trennt den Niederschlag durch Absetzenlassen und Decantiren von der überstehenden Flüssigkeit, wäscht ihn auf gleiche Weise wiederholt mit Wasser aus, und bringt ihn schliesslich auf ein leinenes Filter. Wenn Nichts mehr abtropft, wird er in dieser Leinewand unter die Presse gebracht, und so lange ausgepresst, bis er eine zusammenhängende, jedoch noch feuchte Masse darstellt. Diese übergiesst man dann mit so viel concentrirtem Essig, dass noch ein geringer Theil davon ungelöst bleibt, und filtrirt. Durch gelindes Erwärmen kann die Auflösung des Oxydhydrats in Essigsäure unterstützt werden, dies muss jedoch mit Vorsicht geschehen, weil durch zu starke Wärme leicht wieder eine Zersetzung eintritt und basisches essigsaures Eisenoxyd sich niederschlägt (Weppen). — Heiss gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich nur wenig in Essigsäure.

Das auf eine der angegebenen Weisen bereitete neutrale oder basische essigsaure Eisenoxyd erleidet in stark verdünnter wässeriger Lösung, selbst bei Gegenwart von freier Essigsäure, durch Kochen eine Zersetzung, indem sich unter Freiwerden von Essigsäure ein stark basisches, in Wasser unlösliches Salz von der Farbe des Eisenoxydhydrats abscheidet. Bei gehöriger Verdünnung und einige Zeit lang fortgesetztem Kochen wird hierbei alles Eisenoxyd ausgefällt, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit erscheint dann vollkommen farblos. Dieses Verhalten wird bekanntlich benutzt, um Eisenoxyd von Mangan zu trennen.

Eine Mischung von 9 Thln. einer Auflösung von Eisenoxyd in concentrirtem Essig mit 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Essigäther ist die *Tinctura ferri acetici aethcrea* (Klaproth's Eisentinctur), ein als Arzneimittel angewandtes Präparat.

Essigsaures Manganoxydul, $MnO . C_4H_3O_3 + 4HO$, krystallisirt in luftbeständigen durchsichtigen, blassrothen Tafeln, löst sich in $3^1/_2$ Theilen Wasser, auch in Alkohol.

Essigsaures Uranoxydul. Die Lösung des Uranoxydulhydrats in Essigsäure lässt beim Abdampfen den grössten Theil des Uranoxyduls wieder fallen, welches sich bei Zutritt der Luft in Uranoxydul-Oxyd verwandelt. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man eine dunkelgrüne, aus warzenförmig vereinigten feinen Nadeln bestehende Masse, welche Uranoxydsalz enthält.

Essigsaures Uranoxyd: $U_2O_3 . C_4H_3O_3 + 2HO$ oder $+ 3HO$. Wird Uranoxyd in warmer überschüssiger Essigsäure gelöst und die Lösung zum Krystallisiren abgedampft, so schiesst, bei einer über 10° C. liegenden Temperatur und besonders, wenn die Lösung sehr sauer ist, essigsaures Uranoxyd mit 2 At. Wasser in gelben schiefen rhombischen Säulen an. Diese färben sich bei 275° C., unter Verlust des Krystallwassers, gelbroth. Geschieht die Krystallisation unterhalb

10° C. und aus einer verdünnteren Lösung, so erhält man Quadratoctaëder, die bei 100° C. leicht das dritte Wasseratom ausgeben, die beiden anderen aber auch erst bei 275° C. verlieren.

Das essigsaure Uranoxyd hat grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden, die durch Vermischen der betreffenden Salzlösungen und Abdampfen meist sehr schön krystallisirt erhalten werden. Die meisten derselben enthalten 2 Atome essigsaures Uranoxyd in Verbindung mit 1 Atom des anderen Salzes und mit verschiedenem Wassergehalt. Das essigsaure Uranoxyd-Kali, 2 $(U_2O_3 . C_4H_3O_3) + KO . C_4H_3O_3 + 2$ HO krystallisirt in gelben quadratischen Säulen, die durch die Flächen eines spitzen Quadratoctaëders zugespitzt sind, verliert bei 275° C. sein Wasser unter gelbrother Färbung. — Das Natrondoppelsalz, 2 $(U_2O_3 . C_4H_3O_3) + NaO . C_4H_3O_3$, krystallisirt ohne Wasser in regelmässigen Tetraëdern, deren Ecken mit den Flächen eines Rhombendodekaëders abgestumpft sind. Es hinterlässt beim Glühen an der Luft ein gelbes Uranoxyd-Natron. — Das analog zusammengesetzte Ammoniakdoppelsalz schiesst in dünnen, gelben, seideglänzenden Nadeln an, die 6 Atome Krystallwasser enthalten, welche schon bei 100° C. fortgehen. — Das essigsaure Uranoxyd-Bariumoxyd, 2 $(U_2O_3 . C_4H_3O_3) + BaO . C_4H_3O_3 + 6$ HO, bildet kleine gelbe Krystallflittern, die erst bei 275° C. unter rothgelber Färbung des Salzes fortgehen. — Das Magnesiadoppelsalz, 2 $(U_2O_3 . C_4H_3O_3) + MgO . C_4H_3O_3 + 8$ HO, bildet gelbe rectanguläre, durch vier Flächen eines Rhombenoctaëders zugespitzte Säulen, die erst bei 275° C. ihr Wasser ganz verlieren. Beim Glühen an der Luft hinterbleibt gelbbraunes Uranoxyd-Magnesiumoxyd. — Das Zinkoxyd-Doppelsalz, 2 $(U_2O_3 . C_4H_3O_3) + ZnO . C_4H_3O_3 + 3$ HO schiesst in hellgelben Krystallen an; verliert sein Wasser bei 250° C. unter schmutzig gelber Färbung. Nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von Uranoxyd-Zinkoxyd und Uranoxyd-Oxydul, indem ein Theil des Zinks durch die Kohle der Essigsäure reducirt und verflüchtigt wird. — Essigsaures Uranoxyd-Bleioxyd, $U_2O_3 . C_4H_3O_3 + PbO . C_4H_3O_3 + 6$ HO, ist das einzige unter allen diesen Doppelsalzen, welches die beiden einfachen Salze zu gleichen Atomen enthält. Es krystallisirt in blassgelben, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 275° C. ihr Wasser verlieren. — Essigsaures Uranoxyd-Silberoxyd, 2 $(U_2O_3 . C_4H_3O_3) + AgO . C_4H_3O_3 + 2$ HO, krystallisirt in grünlichen quadratischen Säulen, wie das Kalisalz, und verliert auch wie dieses sein Krystallwasser erst bei 275° C., wobei es eine bräunliche Farbe annimmt. Beim Kochen der wässerigen Lösung fällt rothes Uranoxyd-Silberoxyd nieder.

Essigsaures Zinkoxyd, $ZnO . C_4H_3O_3 + 3$ HO, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in talkartig glänzenden sechsseitigen Tafeln, die bei gelindem Erhitzen schmelzen, und dabei nebst etwas Essigsäure 2 Atome Wasser verlieren. Auch beim Stehen an der Luft werden sie durch Verlust von Essigsäure undurchsichtig, und lösen

sich dann nicht mehr ganz im Wasser. Seine wässerige Lösung reagirt sauer und efflorescirt leicht in schönen moosähnlichen Dendriten. Durch Schwefelwasserstoff wird daraus alles Zink gefällt. — Man erhält das Salz leicht durch Auflösen von Zinkoxyd oder metallischem Zink in warmer Essigsäure, sowie auch aus dem essigsauren Bleioxyd durch Ausfällen des Bleies mittelst hineingestellten Zinkblechs. Bei der trocknen Destillation des zuvor entwässerten Zinksalzes erhält man neben Aceton, Kohlensäure und anderen Zersetzungsproducten der Essigsäure ein krystallinisches Sublimat, welches wahrscheinlich saures essigsaures Zinkoxyd ist, während Zinkoxyd mit etwas Kohle zurückbleibt. Dieses saure Salz hält das zweite Essigsäureatom so lose gebunden, dass es schon an der Luft davon abdunstet. Eine ganz ähnliche Verbindung scheidet sich aus einer Auflösung von entwässertem neutralen essigsauren Zinkoxyd in warmer concentrirter Essigsäure beim Erkalten aus.

Es scheint auch ein basisches essigsaures Zinkoxyd zu existiren, denn die Lösung der neutralen Verbindung nimmt in der Siedhitze noch viel Zinkoxyd auf. Sie lässt sich dann aber nicht mehr zum Krystallisiren bringen, sondern gesteht nach hinreichendem Abdampfen beim Erkalten zu einer Gallerte, die beim Verdünnen mit Wasser ein sehr basisches Salz als lockeres Pulver absetzt.

Das essigsaure Kobaltoxydul, $CoO . C_4H_3O_3 + 4 HO$, erhält man durch Abdampfen der rothen Lösung in kleinen violetten, zerfliesslichen, monoklinometrischen Krystallen. — Das Nickeloxydulsalz, $NiO . C_4H_3O_3 + 4 HO$, schiesst in grünen, an der Luft verwitternden Krystallen von ähnlicher Form wie das Kobaltsalz an.

Essigsaures Bleioxyd: $PbO . C_4H_3O_3 + 3 HO$. Dieses Salz, welches im täglichen Leben den Namen Bleizucker führt wegen seines intensiv süssen Geschmacks, krystallisirt aus der wässerigen Lösung bei rascher Abkühlung in Nadeln, bei langsamem Erkalten in grossen platten vierseitigen Prismen, die an trockner Luft langsam oberflächlich verwittern, und sich mit kohlensaurem Bleioxyd bedecken, während sie zugleich etwas Essigsäure durch Verdampfung verlieren. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser gänzlich und zerfällt dabei zum feinen Pulver. Dasselbe erreicht man durch gelindes Erwärmen auf 40° C. und darüber. Beim Erhitzen auf 75° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser und verliert dann bei allmälig steigender Temperatur unter Kochen sehr rasch alles Wasser, ohne zugleich Essigsäure auszugeben. Diese trockne Masse schmilzt bei ungefähr 200° C. abermals. Noch stärker erhitzt, beginnt es über 280° C. unter Kochen sich zu zerlegen, wobei Aceton und Kohlensäure fortgehen, und halb-basisches essigsaures Bleioxyd mit etwas kohlensaurem Bleioxyd schwach bräunlich gefärbt zurückbleibt. In noch höherer Temperatur zerfällt auch dieses in Aceton, Kohlensäure und Bleioxyd, gemengt mit Kohlenblei. Dieser Rückstand ist pyrophorisch.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd löst sich in der gleichen Gewichts-

menge Wasser von 40° C. und in dem halben Gewicht siedenden Wassers, auch ziemlich leicht in Weingeist und in heissem absoluten Alkohol. Aus der heiss gesättigten Lösung des entwässerten Salzes in absolutem Alkohol krystallisirt beim Erkalten das Salz wasserfrei in sechsseitigen Tafeln. Auch Aether schlägt dieselben als feines Krystallpulver aus der Mutterlauge nieder. — Die wässerige Lösung hat einen anfangs zuckersüssen, später zusammenziehenden, widerlich metallischen Geschmack. Sie verliert beim Kochen mit dem Wasser etwas Essigsäure, und wird durch Kohlensäure unter Freiwerden von Essigsäure desto stärker gefällt, je verdünnter die Lösung ist. Ammoniak bringt darin nicht sogleich eine Fällung hervor, weil sie zuerst ein lösliches basisches Salz erzeugt. Erst bei Anwendung von viel überschüssigem Ammoniak, besonders in der Wärme, erhält man einen Niederschlag von weissem Bleioxydhydrat. Das essigsaure Bleioxyd ist wegen seiner Löslichkeit im Wasser, noch in weit höherem Grade als die übrigen Bleiverbindungen, ein starkes Gift; es ist deshalb verbrecherisch und strafwürdig, Speisen und Getränke damit zu süssen, was früher bei französischen Weinen hier und da geschehen sein soll. Glücklicher Weise lassen sich die kleinsten Mengen in einer klaren Flüssigkeit aufgelösten Bleisalzes leicht durch Schwefelwasserstoff entdecken.

Die Darstellung des Bleizuckers geschieht im Grossen, da dieses Salz eine ausgedehnte Anwendung findet, namentlich zur Gewinnung der in der Färberei als Beizmittel gebrauchten essigsauren Thonerde. Bleiglätte wird mit Essigsäure — wozu gegenwärtig wohl ausschliesslich die aus dem Holzessig, wie S. 611 ff. beschrieben, bereitete Säure benutzt wird — bis zur völligen Sättigung derselben erhitzt, dann die abgegossene Lösung, welche basisch essigsaures Bleioxyd enthält, noch mit so viel Essigsäure versetzt, bis sie anfängt schwach sauer zu reagiren, und dann zur Krystallisation abgedampft. — Nach einem anderen älteren Verfahren bringt man in flache Gefässe Blei in Form von äusserst dünnen Blechen, und übergiesst dasselbe so weit mit Essig, dass nur die Hälfte davon bedeckt wird. Der herausragende Theil des Metalls wird unter dem kräftig mitwirkenden Einfluss der sauren Dämpfe durch den Sauerstoff der Luft rasch oxydirt, worauf man es umwendet, so dass neue blanke Flächen der Luft dargeboten werden. Dies wird so oft wiederholt, bis alles Blei in essigsaures Bleioxyd verwandelt oder bis der angewandte Essig neutralisirt ist.

Halb-basisch essigsaures Bleioxyd, $2 (PbO.C_4H_3O_3) + PbO$ entsteht, wenn man entwässerten Bleizucker bis 280° C. erhitzt, und auf dieser Temperatur so lange erhält, bis das erst geschmolzene Salz wieder erstarrt. Dabei werden von sechs Atomen des neutralen Salzes zwei Atome Essigsäure in Kohlensäure und Aceton verwandelt, welche sich verflüchtigen. Im Rückstande bleibt eine Verbindung von 6 At. Bleioxyd und 4 At. Essigsäure, oder 2 At. des halbbasischen Salzes von obiger Zusammensetzung. Aus der wässerigen Lösung, wenn sie be-

abgehaltenem Luftzutritt zur Syrupsconsistenz abgedampft ist, krystallisirt es nach einiger Zeit in perlglänzenden Blättern. Man erhält es ebenfalls durch Digeriren der wässerigen Lösung von 190 Thln. (1 At.) krystallisirtem Bleizucker mit 56 Thln. ($^1/_2$ At.) fein gepulvertem kohlensäurefreien Bleioxyd bis zur Lösung und Abdampfen der klaren Lösung wie zuvor. — Dieses basische Salz reagirt alkalisch, und wird durch Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd und neutrales essigsaures Bleioxyd nebst etwas freier Essigsäure zerlegt. Es bedarf von Wasser weniger als die gleiche Gewichtsmenge zur Lösung. Auch in Weingeist löst es sich auf und zwar leichter als das neutrale Salz. Wird die gesättigte wässerige Lösung mit dem gleichen bis doppelten Volumen Alkohol gemischt, so scheidet sich das Salz in perlglänzenden Blättern, nach Schindler, mit 2 At. Wasser aus, die bei 90° C. unter Verlust von 2 Procent Wasser schmelzen, und beim Erkalten zu einem farblosen Gummi werden, welches bei weiterem Erhitzen unter Ausgabe von noch mehr Wasser sich in eine weisse Salzmasse verwandelt.

Einfach - basisch essigsaures Bleioxyd: $PbO . C_4H_3O_3 + PbO$. Es unterscheidet sich von dem vorigen wie auch von dem neutralen Salze wesentlich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol. Man bereitet es durch anhaltendes Digeriren von 190 Thln. (1 At.) Bleizucker, 112 Thln. (1 At.) feingepulverter, kohlensäurefreier Bleiglätte und etwa 224 Thln. Wasser, bis der Bodensatz eine weisse Farbe angenommen hat. Die nach etwa achttägigem Stehen klar decantirte Flüssigkeit wird dann mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol gemischt, worauf sich nach einiger Zeit das einfach-basische Salz als krystallinischer Niederschlag absetzt. Wasser löst davon etwas mehr als die Hälfte seines Gewichts und nimmt dadurch eine alkalische Reaction an. In absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Zweifach - basisch essigsaures Bleioxyd, $PbO . C_4H_3O_3 + 2PbO$, entsteht, wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung von neutralem Salz mit $^1/_5$ ihres Volumens Ammoniakflüssigkeit vermischt. Nach einiger Zeit scheidet es sich dann als krystallinischer, aus feinen seideglänzenden Nadeln bestehender Niederschlag aus. Dieses Salz bedarf 5,5 Thle. kochendes und 18 Thle. kaltes Wasser zur Lösung. Wird die heisse wässerige Lösung mit heissem Alkohol vermischt, so erhält man es beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen, die 1 At. Wasser enthalten. Es ist in Alkohol nur sehr wenig löslich.

Es bildet sich ebenfalls durch anhaltendes Erhitzen von 6 Thln. Bleizucker und 7 Thln. geschlämmter Bleiglätte mit etwa 36 Thln. Wasser (Liebig), und Vermischen der von dem Bodensatz decantirten klaren Flüssigkeit mit Alkohol.

Die wässerige Auflösung dieses Salzes, je nach der Darstellung mehr oder weniger gemengt mit einfach- oder halb-basischem essigsauren Bleioxyd, ist wesentlich das, was den Namen Bleiessig führt, und als äusserliches Heilmittel Anwendung findet. Die verschiedenen Pharmacopöen

enthalten verschiedene Vorschriften zu seiner Dastellung. Nach der P[illegible] sischen Pharmacopoe werden 6 Unzen gereinigter Bleizucker und 3 [illegible] zen geschlämmte Bleiglätte in einem verschliessbaren Gefässe m[illegible] Unzen destillirten Wassers übergossen, und so lange unter häufigem [illegible] schütteln hingestellt, bis die rothe Farbe des Bodensatzes in eine [illegible] übergegangen ist, worauf man filtrirt. Das specif. Gewicht dieses [illegible] essigs soll 1,23 bis 1,24 betragen.

Eine verdünnte Lösung dieses Bleiessigs, mit etwas Weingeist [illegible] setzt, führt den Namen Bleiwasser, Goulard's Wasser. Dasselbe [illegible] gewöhnlich trübe, was meistens daher rührt, dass das Salz fünffach-[illegible] sisches essigsaures Bleioxyd aufgelöst enthält, welches durch Verdü[illegible] mit Wasser unter Abscheidung von Bleioxydhydrat zersetzt wird.

Fünffach-basisch essigsaures Bleioxyd: $PbO . C_4$[illegible] $+ 5 PbO$. Bei Beschreibung der Bereitung des einfach- und zw[illegible] basichen Salzes durch Digeriren von Bleizuckerlösung mit Bleigl[illegible] des weissen Bodensatzes erwähnt, welcher an die Stelle der Ble[illegible] tritt. Dieser besteht aus dem fünffach-basisch essigsauren Ble[illegible] bei hinreichendem Zusatz von Bleioxyd scheint sogar alle Ess[illegible] des Bleizuckers in dieses Salz verwandelt zu werden. Man erhält [illegible] auch, wenn eine Auflösung des zweifach-basischen Salzes in Wasser [illegible] Ammoniak gefällt wird. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer lösl[illegible] von kochendem Wasser wird es in grösserer Menge gelöst, und schei[illegible] sich beim Erkalten in farblosen, federähnlichen, atlasglänzenden Kry-stallen ab.

Ausser den beschriebenen scheint noch eine eigenthümliche Verbi[illegible] dung von Essigsäure und Mennige oder Bleisuperoxyd zu bestehen. [illegible] löst sich nämlich Mennige in Essigsäurehydrat in reichlicher Menge [illegible] einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft oder be[illegible] Verdünnen mit Wasser braunes Bleisuperoxyd absetzt, in verschlosse[illegible] Gefässen dagegen sich unverändert erhält. Die Zusammensetzung [illegible] sich hier bildenden Verbindung ist noch unbekannt.

Essigsaures Kupferoxyd: $CuO . C_4H_3O_3 + HO$. Man erh[illegible] es unmittelbar durch Auflösen von Kupferoxyd oder von käufl[illegible] Grünspan, d. i. basisch essigsaures Kupferoxyd, mit Essigsäure, wie [illegible] durch Zersetzung des essigsauren Bleioxyds mit schwefelsaurem Kupfer-oxyd. Nach dem Abdampfen der so erhaltenen blauen Salzlösung kry-stallisirt daraus das Salz in durchscheinenden dunkelblaugrünen rh[illegible] bischen Säulen mit schief angesetzter Endfläche, die ein Atom Wa[illegible] enthalten. Es kommt auch in dem Handel unter dem wenig pass[illegible] Namen „destillirter Grünspan“ vor und wird als Malerfarbe, [illegible] auch zur Darstellung des Schweinfurter Grüns benutzt.

Jene Krystalle lösen sich in 134 Thln. kalten, in 5 Thln. koche[illegible] Wassers, und in 14 Thln. kochenden Weingeistes. Sie verwittern [illegible] flächlich an der Luft; vollständig verlieren sie das Krystallwasser [illegible] Schwefelsäure und werden dadurch weiss, färben sich jedoch an der L[illegible]

unter Anziehung von Wasser wieder blau. Die wässerige Lösung giebt beim Kochen Essigsäure aus, wobei sich gleichzeitig zweifach-basisch essigsaures Salz als blaues Pulver abscheidet, welches nach und nach braun wird und dann wahrscheinlich freies Kupferoxyd enthält.

Das Salz verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit intensiv schön grüner Farbe. Bei der trocknen Destillation giebt es zuerst, ohne zu schmelzen, sein Krystallwasser aus; die Temperatur steigt dann rasch auf 240° C., worauf von hier bis 260° C. eine reichliche Menge von Essigsäurehydrat, gemengt mit Aceton (etwa 36 Procent), überdestilliren. Durch Rectification kann man daraus gegen 32 Thle. reinen Eisessig erhalten. Bei noch mehr gesteigerter Temperatur (270° C.) erscheinen weisse Dämpfe von essigsaurem Kupferoxydul, die sich zu weissen Flocken verdichten, später ein Gemenge von Kohlensäure und brennbarem Gas; bei 330° C. ist die Zersetzung beendet. Der röthliche Rückstand besteht grösstentheils aus metallischem Kupfer (Roux). Dieses Verhalten diente früher ausschliesslich zur Darstellung des Essigsäurehydrats, woher letzteres noch den veralteten Namen Kupferspiritus führt.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd mit 5 Atomen Krystallwasser erhält man, nach Wöhler, wenn man die bei 60° C. gesättigte, etwas freie Essigsäure enthaltende Lösung an einem kühlen Ort zur Krystallisation hinstellt. Es schiesst dann in grossen blauen durchsichtigen Octaëdern mit rhombischer Basis an. Erhitzt man einen solchen Krystall auf 30° bis 35° C., so wird er unter Verlust von 4 Atomen Wasser undurchsichtig und grün, ohne jedoch seine Form zu verlieren. Er besteht nun aus einem Aggregat kleiner grüner Krystalle des gewöhnlichen Salzes, welche durch gelinden Druck auseinanderfallen. Je langsamer die Erwärmung geschieht, desto grösser werden diese einzelnen grünen Krystalle.

Vom essigsauren Kupferoxyd sind noch folgende Doppelsalze bekannt.

Essigsaures Kupferoxyd-Kali, $CuO . C_4H_3O_3 + 2(KO . C_4H_3O_3) + 12 HO$, schiesst aus der gemeinschaftlichen Lösung in intensiv blauen quadratischen Krystallen an.

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk, $CuO . C_4H_3O_3 + CaO . C_4H_3O_3 + 8 HO$, krystallisirt aus der gemeinschaftlichen wässerigen Lösung beider Salze in grossen, dunkelblauen, dem Kupfervitriol ähnlichen, quadratischen oder achtseitigen Säulen. Die Krystalle verwittern etwas an der Luft, und zerfallen bei 75° C. unter Freiwerden von Essigsäure.

Essigsaures Kupferoxyd mit arsenigsaurem Kupferoxyd: $CuO . C_4H_3O_3 + 3 (CuO . AsO_3)$. Diese unter dem Namen „Schweinfurter Grün“ bekannte und als Malerfarbe sehr geschätzte Verbindung bildet sich beim Zusammenbringen von neutralem essigsauren Kupferoxyd und arseniger Säure. Gleiche Gewichtstheile von beiden werden, jedes für sich, in heissem Wasser gelöst und die concentrirten Auflösungen siedend heiss gemischt. Es entsteht sogleich ein flockiger, olivengrüner Niederschlag, der aus arsenigsaurem Kupferoxyd besteht, und die Flüssig-

keit enthält freie Essigsäure. Lässt man nun diesen Niederschlag in der Flüssigkeit ruhig stehen, so verändert er alsbald sein Ansehen, verliert die flockige Beschaffenheit und wird dicht und krystallinisch. Es werden anfangs grüne Flecken in der Masse sichtbar, die allmälig grösser werden, bis nach Verlauf einiger Stunden das Ganze in eine krystallinisch körnige Masse von intensiv grüner Farbe umgewandelt ist. Durch Kochen der Mischung wird diese Umwandlung in wenigen Minuten bewirkt; das entstehende grüne Doppelsalz ist dann aber feiner zertheilt und besitzt eine weniger lebhafte Farbe. Am schönsten wird die Farbe, wenn man das Gemenge der beiden heissen Auflösungen gleich nach dem Zusammengiessen mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und diese Mischung sich selbst überlässt. Jener Zersetzungsprocess ist leicht zu erklären. Von 4 Atomen des anfänglich ausgefällten arsenigsauren Kupferoxyds erfährt 1 Atom durch die freie Essigsäure der Flüssigkeit wieder eine Zersetzung im umgekehrten Sinne. Unter Freiwerden von arseniger Säure wird 1 Atom essigsaures Kupferoxyd regenerirt, welches dann mit den drei übrigen Atomen arsenigsauren Kupferoxyds sich zu dem schönen grünen Doppelsalz vereinigt. Gewöhnlich enthält das käufliche Schweinfurter Grün in Folge dieser Bildungsweise noch etwas freie arsenige Säure beigemengt. — Zur Darstellung dieser Farbe im Grossen bedient man sich, statt des reinen neutralen essigsauren Kupferoxyds, des gemeinen Grünspans, den man, wie auch die arsenige Säure, statt in heissem Wasser, in Essig oder verdünnter Essigsäure auflöst, welche Lösungen dann zusammengemischt werden.

Dieses Doppelsalz bildet ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver von smaragdgrüner Farbe, die um so satter ist, je grösser die Kryställchen sind. An der Luft und im Lichte hält es sich unverändert. Im Wasser ist es unauflöslich. Durch längeres Kochen mit demselben wird es bräunlich, wahrscheinlich durch Verlust von Essigsäure. Concentrirte Essigsäure und die stärkeren unorganischen Säuren lösen es auf, und scheiden arsenige Säuren ab. Von Ammoniak wird es mit dunkelblauer Farbe gelöst. Kalilauge scheidet Kupferoxydhydrat daraus ab, welches bald in schwarzes Oxyd und dann noch weiter in orangerothes Kupferoxydul übergeht, dadurch nämlich, dass ein Theil der arsenigen Säure des aufgelösten arsenigsauren Kalis ihm Sauerstoff entzieht unter Bildung von Arsensäure.

Die Essigsäure verbindet sich mit Kupferoxyd noch in verschiedenen anderen Verhältnissen zu basischen Salzen, unter denen das halb-basische und einfach-basische Salz die Hauptbestandtheile des eigentlichen sogenannten Grünspans sind. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der erstere enthält vorzugsweise das halb-basische, letzterer das einfach-basische Salz. Uebrigens verdient bemerkt zu werden, dass man im täglichen Leben auch den grünen Kupferrost, das wasserhaltige, einfach-basisch kohlensaure Kupferoxyd, Grünspan zu nennen pflegt.

Der blaue Grünspan bildet eine hellgrünlichblaue, aus feinen, fest zusammenhängenden Krystallschuppen bestehende Masse, die gerieben ein hellblaues Pulver giebt. Der grüne Grünspan hat meist ein weniger krystallinisches Ansehen. Beide dienen als Malerfarbe, wie auch zur Darstellung des Schweinfurter Grüns und anderer Kupferfarben. Auch in der Färberei und beim Zeugdruck finden sie Anwendung.

Die Darstellung des grünen Grünspans geschieht durch oft wiederholtes Bespritzen von Kupferplatten mit Essig, wobei sich dieselben allmälig mit einer Grünspandecke bekleiden, die, wenn sie hinreichend dick geworden ist, abgekratzt wird. Oder man schichtet die Kupferplatten mit in Essig getränkten Flanelllappen zusammen, die von drei zu drei Tagen aufs Neue mit Essig getränkt werden. Wenn dann nach etwa 14 Tagen sich die Platten mit einer grünen Kruste bedeckt haben, legt man kleine Kupferstreifchen dazwischen, damit die Luft freien Zutritt bekomme, und befeuchtet das Ganze von Zeit zu Zeit mit Wasser, bis nach Verlauf von etwa 6 Wochen die Grünspandecke die hinreichende Dicke erreicht hat. — Den blauen Grünspan bereitet man im südlichen Frankreich, besonders in Montpellier, auf die Weise, dass man heisse Kupferplatten (z. B. Stücke alter Schiffsbeschläge) und in sogen. Essiggährung begriffene Weintreber in abwechselnden Schichten in irdene Töpfe zusammenlegt, und die so beschickten Gefässe, mit Strohmatten lose bedeckt, damit die Luft hinreichend Zutritt hat, an einem feuchten kühlen Orte, z. B. in einem Keller, von etwa 12° C. Wärme zwei bis drei Wochen stehen lässt. Die alsdann herausgenommenen Platten, welche mit einer dünnen grünen, aus seideglänzenden Kryställchen bestehenden Kruste bedeckt sind, werden im Keller zum Trocknen aufrecht hingestellt, dann in schwachen Essig getaucht und wiederum acht Tage lang der feuchten Kellerluft ausgesetzt, was etwa 6- bis 8mal wiederholt wird. Hierbei nimmt die Grünspankruste bedeutend zu, und erreicht zuletzt eine Dicke von $1^1/_2$ bis 2 Linien. Zugleich geht dabei die zuvor grüne Farbe in Blau über. Der abgekratzten Masse wird, nachdem sie mit Wasser zu einem Teig angeknetet ist, durch Pressen in viereckten Formen die würfelförmige Gestalt ertheilt, in welcher der blaue Grünspan im Handel vorkommt. Gewöhnlich enthält derselbe noch Reste von Trebern, oft auch noch metallisches Kupfer oder essigsaures Kupferoxydul beigemengt.

Halb-basisch essigsaures Kupferoxyd, $2\,(Cu\,O\,.\,C_4H_3O_3) + CuO.HO + 5\,HO$, erhält man in Form blauer, am Rande des Gefässes sich ausscheidender Efflorescenzen, wenn man Grünspan, besonders den grünen, mit kaltem Wasser auszieht und das Filtrat freiwillig verdunsten lässt. Es bildet sich ferner, wenn man der concentrirten heissen Lösung des neutralen Salzes so lange Ammoniak tropfenweise zusetzt, als noch der jedesmal sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Beim Abkühlen scheidet sich dann das gebildete basische Salz als voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag aus, der den ganzen Raum der Flüssigkeit erfüllt. Derselbe wird durch Auspressen in einem Zeugfilter und

nachheriges Abwaschen mit Weingeist von der Mutterlauge befreit. Nach Zusatz von Alkohol zu letzterer scheidet sich noch mehr davon und zwar in krystallinischen Schuppen aus. Es hat eine bläulich grüne Farbe, die bei 100° C. mehr in Grün übergeht, wobei es zugleich 3 Atome Wasser verliert. Es ist in Wasser löslich, zersetzt sich aber beim Kochen in neutrales Salz und Kupferoxyd, welchem stets noch kleine Mengen von basisch-essigsaurem Kupferoxyd beigemengt bleiben.

Einfach-basisch essigsaures Kupferoxyd: $CuO . C_4H_3O_3 + CuO . HO + 5HO$. Aus diesem Salz besteht hauptsächlich der blaue Grünspan. Man erhält es auch, nach **Berzelius**, wenn man Kupferplatten mit dem neutralen Salze, welches mit Wasser zu einem Teig angerührt ist, bestreicht und dann mehrere Monate lang der feuchten Luft aussetzt, worauf sie sich mit kleinen seideglänzenden blauen Krystallen von obiger Zusammensetzung bedeckt finden. Die Verbindung verliert bei 60° C. 5 Atome Wasser, und verwandelt sich dabei gleichzeitig in ein schön grün gefärbtes Gemenge von neutralem und zweifach-basisch essigsaurem Salz. Mit wenig kaltem Wasser übergossen, zerfällt der blaue Grünspan zu einem Brei, aus kleinen blauen Krystallschuppen des zweifach-basischen Salzes und einer blauen Lösung bestehend, von neutralem und halb-basisch essigsaurem Kupferoxyd. Zieht man die Masse so lange mit kaltem Wasser aus, als dieses noch etwas auflöst, so zerfällt auch das zweifach-basische Salz in neutrales Salz und eine vorzugsweise aus Kupferoxyd bestehende Masse, welche mit dunkler, fast schwarzer Farbe zurückbleibt. Letztere Zersetzung erfolgt sogleich bei Behandlung des Grünspans mit kochendem Wasser.

Zweifach-basisch essigsaures Kupferoxyd, $CuO . C_4H_3O_3 + 2(CuO . HO)$, ist das blaue Pulver, welches sich bei längerem Kochen der wässerigen Lösung des neutralen Salzes ausscheidet. Dasselbe erscheint unter dem Mikroskop als ein Conglomerat feiner Nadeln. Bei 160° C. verliert es 2 Atome Wasser. Es bildet sich ebenfalls, wenn man die Auflösung des neutralen Salzes mit Kupferoxydhydrat digerirt, und erscheint dann als hellgrünes Pulver, oder wenn man jene Lösung gerade mit so viel Ammoniak vermischt, dass der gebildete blaugrüne Niederschlag noch nicht wieder gelöst wird. Derselbe wird beim Auswaschen mit Wasser blau. Geschieht diese Fällung aus concentrirter kochender Lösung, so erhält man die Verbindung als schweren körnigen Niederschlag von schmutzig graugrüner Farbe. Es ist schon vorhin angegeben, dass dieses Salz bei Behandlung des blauen Grünspans mit kaltem Wasser in glänzenden hellblauen Krystallschuppen sich ausscheidet. Von den noch beigemengten fremdartigen Verunreinigungen des Grünspans befreit man es am besten mittelst Durchseihen durch ein locker gewebtes Zeug und reinigt es dann weiter duch Auspressen und Auswaschen mit Weingeist. — Es ist in Wasser unlöslich, wird aber dann allmälig und besonders in der Siedhitze, in neutrales Salz und Kupferoxyd zersetzt. Diesen braunen, zuletzt schwarz werdenden Rückstand hat man

als **überbasisches essigsaures Kupferoxyd** bezeichnet, da die Analyse einer Probe einmal ergeben hat, dass sie auf 1 Atom Essigsäure 48 Atom Kupferoxyd, ferner 12 Atome Wasser enthielt. Wahrscheinlich besteht derselbe aus einer Mischung von Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat und etwas basisch essigsaurem Kupferoxyd in variirenden Verhältnissen.

Essigsaures Cadmiumoxyd, $CdO . C_4H_3O_3 + 3 HO$, schiesst bei möglichst langsamem Erkalten der bis zur Syrupdicke eingedampften, stark sauren Lösung in grossen deutlichen Krystallen an, die an feuchter Luft zerfliessen, über Schwefelsäure verwittern.

Essigsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O . C_4H_3O_3$. Werden die heissen wässerigen Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Kali vermischt, so fällt beim Erkalten jenes Salz in talkartig anzufühlenden, weissen glänzenden Schuppen nieder, die kein Krystallwasser enthalten. Im heissen Zustande schwärzt es sich am Lichte. Es hat einen widrig metallischen Geschmack, ist schwer löslich im Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt, unter Ausscheidung von Quecksilber. Beim Erhitzen des trocknen Salzes geht viel Essigsäurehydrat über von widrigem, dem Katzenharn ähnlichen Geruch.

Essigsaures Quecksilberoxyd: $HgO . C_4H_4O_3$. Man erhält es durch Auflösen von rothem Quecksilberoxyd in Essigsäure bei gelinder Wärme, und freiwilliger Verdunstung der Lösung in perlmutterglänzenden, durchscheinenden vierseitigen Tafeln ohne Krystallwasser, der krystallisirten Borsäure ähnlich. Es hat einen scharf metallischen Geschmack, ist leicht löslich in Wasser, besonders in kochendem, weniger leicht in Alkohol. Es lässt sich schmelzen, ohne erheblich verändert zu werden. An der Luft verliert es Essigsäure und überzieht sich mit einem gelben basischen Salze, welches sich auch beim Kochen des festen Salzes mit Wasser ausscheidet. Dies geschieht indessen nicht, wenn das Wasser etwas freie Essigsäure enthält. Auch Aether bewirkt die Zersetzung desselben in gelbes basisches Salz durch Entziehung von Säure.

Essigsaures Silberoxyd: $AgO . C_4H_3O_3$. Es krystallisirt aus der heiss bereiteten Auflösung von kohlensaurem Silberoxyd in Essigsäure beim Erkalten in weissen perlmutterglänzenden, biegsamen Nadeln von scharfem Metallgeschmack, die 100 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung bedürfen. In Folge dieser Schwerlöslichkeit erhält man es durch Zusatz von essigsaurem Kali zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als weissen krystallinischen Niederschlag, der mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und darauf in siedendem Wasser gelöst, das reine Salz in Krystallen liefert. Beim Erhitzen des trocknen Salzes entweicht viel Essigsäure nebst gasförmigen Producten, aber kein Aceton, und reines schwammiges metallisches Silber bleibt zurück.

Das **essigsaure Zinnoxydul** bildet weisse, farblose, durchsichtige Krystalle, die man durch Auflösen von Zinnoxydulhydrat in Essigsäure, Abdampfen der Lösung zur Syrupsconsistenz und Uebergiessen mit Al-

kohol erhält. Das **Zinnoxydsalz** bleibt beim Abdampfen der Lösung als gummiartige gelbliche Masse zurück. — Das **essigsaure Wismuthoxyd** schiesst aus der warmen Mischung von salpetersaurem Wismuthoxyd und concentrirtem essigsauren Kali beim Erkalten in talkartigen Blättchen an. — Das **essigsaure Antimonoxyd**, durch Auflösen des Oxydhydrats in Essigsäure erhalten, ist leicht löslich und schiesst aus der concentrirten Lösung in kleinen Krystallen an. — **Essigsaures Kupferoxydul** sublimirt bei der trocknen Destillation des Oxydsalzes, nachdem Essigsäure abdestillirt ist, in haarfeinen Krystallen, die eine weisse, voluminöse Masse bilden. In feuchter Luft wird es grün und auch durch Wasser in Oxydsalz und gelbes Kupferoxydulhydrat zersetzt.

Essigsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_4H_3O_3$, ist ein farbloses sehr angenehm ätherartig riechendes Liquidum von 0,956 specif. Gew. (H. Kopp), in Wasser ziemlich löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Es siedet bei 55,7 (H. Kopp). Seine Dampfdichte beträgt 2,563. Es hat also fast genau dieselben Eigenschaften wie das isomere ameisensaure Aethyloxyd (s. S. 585).

Das essigsaure Methyloxyd findet sich in dem rohen Holzgeist, doch gelingt es schwer, es rein daraus abzuscheiden. Aus Essigsäurehydrat und Holzgeist gewinnt man es unmittelbar, wenn man 1 Thl. des ersteren und 2 Thle. des letzteren mit 1 Thl. Schwefelsäurehydrat destillirt (Dumas und Péligot), so wie auch durch Destillation von 3 Thln. Methyloxydhydrat, 5 Thln. Schwefelsäurehydrat und $14^1/_2$ Thln. entwässertem Bleizucker (H. Kopp). Man schüttelt das Destillat, um beigemengte freie Essigsäure und schweflige Säure zu entfernen, mit Kalkmilch, und stellt die oben auf schwimmende, sorgfältig abgehobene leichte Flüssigkeitsschicht mit mehrmals zu erneuernden Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium zusammen. Dieses Salz entzieht dem essigsauren Methyloxyd nicht nur das Wasser, sondern auch zugleich noch beigemengtes Methyloxydhydrat, welches damit eine chemische Verbindung eingeht. Man rectificirt alsdann das von dem Chlorcalcium abgegossene Liquidum; das Destillat ist reines essigsaures Methyloxyd.

Durch Kochen mit **Kalilauge** wird die Verbindung leicht in essigsaures Kali und Methyloxydhydrat zerlegt. Eine sehr heftige Reaction bewirkt gepulverter Kali-Kalk, wenn man denselben in essigsaures Methyloxyd einträgt, wobei sich letzteres unter Entwickelung von Wasserstoff in essigsaures und ameisensaures Kali verwandelt. — **Schwefelsäure** erwärmt sich damit beim Vermischen, macht daraus die Essigsäure frei, und verbindet sich mit dem Methyloxyd zu Methyloxydschwefelsäure. — **Chlor** erzeugt daraus die nachfolgenden Substitutionsproducte.

Essigsaures Dichlormethyloxyd, $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O . C_4H_3O_3$, entsteht nach **Malaguti**, wenn man Chlorgas so lange in essigsaures Methyloxyd, zuletzt bei einer allmälig bis 60° C. gesteigerten Temperatur leitet

als sich noch Chlorwasserstoff entwickelt, und nach Unterbrechung des Chlorstroms die flüchtigeren Producte abdestillirt, bis bei etwa 145° C. die Flüssigkeit sich zu bräunen beginnt. Dieselbe wird dann zuerst mit schwacher Kalilauge, hernach wiederholt mit Wasser geschüttelt und zuletzt im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet.

So bereitet ist das essigsaure Dichlormethyloxyd ein klares Liquidum von stechendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch und süssem, hernach knoblauchartig brennendem Geschmack. Es hat 1,25 specif. Gewicht, siedet zwischen 145° und 148° C., fängt indess schon bei 138° C. an sich zu bräunen. Es brennt mit gelber, grüngesäumter Flamme, wird in Berührung mit Wasser langsam, schneller durch wässeriges Kali und momentan unter stürmischer Reaction durch alkoholische Kalilauge zersetzt unter Bildung von Essigsäure, Ameisensäure und Salzsäure.

Man könnte diese Aetherart ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise nach auch als monochloressigsaures Chlormethyloxyd, $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}O.C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$, oder als dichloressigsaures Methyloxyd, $C_2H_3O.C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_3$, ansprechen. Der Umstand jedoch, dass sie durch Kalilauge in Essigsäure und Ameisensäure nebst Salzsäure zerfällt, lässt mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass darin Essigsäure in Verbindung mit Dichlormethyloxyd enthalten ist, welches letztere im Abscheidungsmomente sich mit den Elementen des Wassers in Ameisensäure und Salzsäure umwandelt: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}O + 3\,HO = HO\,.\,C_2HO_3 + 2\,HCl$.

Unter ziemlich denselben Verhältnissen hat Laurent aus dem essigsauren Methyloxyd durch Einwirkung von Chlor ein anderes und zwar um 1 At. Chlor reicheres Substitutionsproduct erhalten, dreifach gechlortes essigsaures Methyloxyd, welches auffallender Weise angeblich denselben Siedepunkt hat, wie jene zweifach gechlorte Verbindung, sich aber unverändert destilliren lässt. Laurent hat dasselbe durch langsames und so lange fortgesetztes Einleiten von Chlor in einen essigsaures Methyloxyd enthaltenden Liebig'schen Kaliapparat dargestellt, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte, wobei er beobachtete, dass bei ziemlicher Sättigung der Flüssigkeit mit Chlorgas jede neue Base des letzteren im Dunkeln ein Leuchten hervorbrachte, ohne merkliche Wärmeentwickelung zugleich zu erzeugen. Beim nachherigen Destilliren der mit Chlor ganz gesättigten Flüssigkeit ist der Theil, welcher zuletzt überging, nachdem die Temperatur etwa 145° C. erreicht hatte, gesondert aufgefangen und für sich wiederholt so lange rectificirt, bis ein Product von constanter Siedetemperatur (145° C.) resultirte. Dieses ist die von Laurent als dreifach gechlortes essigsaures Methyloxyd beschriebene Substanz, von der er weiter angiebt, dass sie durch Kalilauge unter Bräunung und unter Verflüchtigung eines die Augen stark reizenden

Körpers zersetzt wird. Unter den Zersetzungsproducten ist Chlorkalium und ein flüchtiger ölartiger, in Wasser unlöslicher Körper von der Zusammensetzung C_2HCl oder $C_4H_2Cl_2$ nachgewiesen. Was ausserdem entsteht, ist nicht ermittelt. Wahrscheinlich ist jene Verbindung mono-chloressigsaures Dichlormethyloxyd, $C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}O \, . \, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$, und ist aber sicher nicht identisch mit dem aus der Trichloressigsäure und Methyloxydhydrat erhaltenen trichloressigsauren Methyloxyd, C_2H_3O. $C_4Cl_3O_3$ (s. d. S. 657). Wie es kommt, dass unter nahezu gleichen Verhältnissen von Malaguti zweifach gechlortes und von Laurent dreifach gechlortes essigsaures Methyloxyd erhalten ist, darüber lässt sich unmöglich ein Urtheil fällen, ehe die Versuche sorgfältig wiederholt sind.

Trichloressigsaures Trichlormethyloxyd: $C_2Cl_3O \, . \, C_4Cl_3O_3 = C_2Cl_3O \, . \, (C_2Cl_3)\,C_2O_3$. Dieses Endproduct der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd, welches aus diesem auf ganz gleiche Weise gewonnen wird, wie S. 587 beim chlorameisensauren Perchloräthyloxyd beschrieben ist, hat nicht nur dieselbe empirische Zusammensetzung wie letzteres, sondern ist ihm auch in seinen Eigenschaften und chemischen Verhalten so ähnlich, dass sie, wie es scheint, allgemein für identisch gehalten werden. Im vorliegenden Falle kann indessen die Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften (specifisches Gewicht, Dampfdichte, Siedetemperatur etc.) nicht als Beweis ihrer Identität gelten, weil ja auch die Körper, woraus sie entstanden sind, ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd, gleiche Eigenschaften haben. Wenn man nun in Erwägung zieht, dass das chlorameisensaure Perchloräthyloxyd und das trichloressigsaure Trichlormethyloxyd durch Wasser, Alkohol, Holzgeist, Kalilauge, Ammoniak etc. gerade so verändert werden, und dass sie dieselben Zersetzungsproducte liefern, wie ein Gemenge von Trichloracetoxylchlorid $(C_2Cl_3)\,C_2O_2\,Cl$, und Chlorkohlenoxyd, und dass bei starkem Erhitzen beide in diese Stoffe wirklich zerfallen, so ist hinreichender Grund zu der Annahme vorhanden, dass die Verwandlungen jener gechlorten, so wenig stabilen Aetherarten durch die genannten Agentien jedesmal mit einer Umsetzung der constituirenden Elemente in Trichloracetoxylchlorid und Chlorkohlenoxyd beginnen. Hieraus erklärt sich dann weiter, dass beide gleiche Zersetzungsproducte liefern, ohne wirklich identisch zu sein. Da nun kein Grund zu der Annahme vorliegt, dass das ameisensaure Aethyloxyd und andererseits das essigsaure Methyloxyd in der molekularen Gruppirung der Atome eine Aenderung erfahren, wenn sie unter dem substituirenden Einflusse des Chlors in chlorameisensaures Perchloräthyloxyd und trichloressigsaures Perchlormethyloxyd übergehen, und da namentlich auch die Vorstellung, dass beide aus einer chemischen Verbindung von Trichloracetoxylchlorid mit Chlorkohlenoxyd, $(C_2Cl_3)\,C_2O_2Cl + C_2O_2Cl_2$, bestehen, keinen Halt hat (vergl. S. 588 und 589), so halte ich die Annahme für hinreichend be-

virt, dass beide wirklich verschiedene Körper seien, und zwar noch eine ähnliche rationelle Zusammensetzung haben, wie diejenigen, aus denen sie entstanden sind.

Essigsaures Aethyloxyd (Essigäther), $C_4H_5O . C_4H_3O_3$, ist im Jahre 1759 von **Lauragais** entdeckt. — Es ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von angenehm ätherartigem, erfrischendem Geruch und brennendem Geschmack; leichter als Wasser; sein specif. Gewicht beträgt 0,9104. Seine Dampfdichte ist gleich 3,06 gefunden. Es siedet bei 74,3° C.; lässt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser theilweise ausgeschieden. Wasser selbst löst es in nicht unbeträchtlicher Menge; sieben bis neun Theile Wasser reichen hin, um ein Theil Essigäther aufzulösen; andererseits nimmt dieser selbst Wasser auf und wird damit nach einiger Zeit sauer in Folge einer allmäligen Zerlegung in Essigsäure und Alkohol. Das essigsaure Aethyloxyd hat gleiche Zusammensetzung wie das Aldehyd, aber ein doppelt so grosses Atomgewicht.

Der Essigäther entsteht unmittelbar aus Essigsäurehydrat und Alkohol, wenn man beide längere Zeit zusammen digerirt, doch erhält man auf diese Weise, selbst nach längerer Zeit, verhältnissmässig nur wenig davon. Seine Bildung erfolgt viel rascher, wenn man dem Gemisch etwas Schwefelsäure hinzufügt. Sehr leicht und in reichlicher Menge gewinnt man denselben durch Destillation eines essigsauren Salzes mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure, z. B. aus 16 Thln. entwässertem essigsauren Bleioxyd, $4\frac{1}{2}$ Thln. absolutem Alkohol und 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure, oder aus 10 Thln. entwässertem essigsauren Natron, 8 Thln. 80- bis 90grädigem Alkohol und 14 Thln. gewöhnlicher englischer Schwefelsäure. Das fein gepulverte Natronsalz wird in eine, mit Kühlapparat verbundene tubulirte Retorte, welche jenes Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure schon enthält, eingetragen, und die Mischung darin so lange erhitzt, als das Destillat nach Essigäther riecht, oder in wenig Wasser getropft noch diese leichte Aetherart absondert. Das ganze Destillat, welches neben Essigäther noch Alkohol und Essigsäure, meist auch noch Aether und etwas schweflige Säure enthält, wird erst mit Wasser versetzt, darauf die obenauf schwimmende Aetherschicht zur völligen Entfernung der freien Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, dann nochmals mit dem gleichen Volumen Wasser innig gemischt, und schliesslich über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das hiervon abdestillirte Liquidum wird aufs Neue mit Chlorcalcium hingestellt, mit dem es sich dann gewöhnlich zu einer festen krystallisirenden Verbindung vereinigt, die beim Erhitzen leicht wieder in ihre Bestandtheile zerfällt. Der hierbei übergehende Essigäther wird dann noch der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man die erste unterhalb 74° C. übergehende Portion, welche

Aether enthalten kann, entfernt. Was bei 74° C. überdestillirt, ist reiner Essigäther. Wegen seiner Löslichkeit im Wasser ist die angegebene Art der Reinigung mit grossem Verluste verbunden, weshalb man das Rohproduct, wenn nicht absolute Reinheit erforderlich ist, meist nur mit kohlensaurem Natron behandelt und dann über Chlorcalcium destillirt.

Der Essigäther bildet sich noch unter verschiedenen Umständen, z. B. durch Einleiten von Kohlensäure in eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali, wobei kohlensaures Kali sich ausscheidet, ferner durch Zerlegung des Acetoxylchlorids, $C_4H_3O_2 . Cl$, mittelst Alkohols, auch bei der Oxydation des Alkohols durch Salpetersäure neben salpetrigsaurem Aethyloxyd, so wie durch mehrere andere Oxydationsmittel. In kleinen Mengen kommt er im Franzbranntwein und einigen Weinsorten vor, deren Aroma dann hauptsächlich von diesem Gehalt an Essigäther herrührt.

Der Essigäther ist ein Auflösungsmittel für sehr verschiedene Stoffe, für manche Salze und Säuren, für Phosphor, Oele, Harze u. s. w. Er findet als Arzneimittel Anwendung; mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte Alkohol gemischt, bildet er den *Spiritus acetico-aethereus.*

Durch Kochen mit wässeriger Kalilauge, noch leichter durch alkoholische Kaliflüssigkeit zerfällt er in essigsaures Kali und Alkohol. Beim Erhitzen mit Natron-Kalk verwandelt er sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in essigsaures Natron. — Dreifach Chlorphosphor lässt sich damit ohne merkliche Temperaturerhöhung leicht mischen, und die Mischung hält sich selbst noch beim Erwärmen auf 100° C. in zugeschmolzenen Röhren unverändert; bei 160° bis 180° C. erfolgt eine Zersetzung unter Bildung von Chloräthyl, Acetoxylchlorid und wasserfreie phosphorige Säure, welche die Wände der Röhre bekleidet:

$$3(C_4H_5O . C_4H_3O_3) + 2PCl_3 = 3C_4H_5Cl + 3C_4H_3O_2Cl + 2PO_3$$

— Der Essigäther absorbirt Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge und unter starker Erhitzung. Dabei entsteht eine Reihe chlorhaltiger Substitutionsproducte, deren Endglied von der empirischen Zusammensetzung $C_8Cl_8O_4$ gar keinen Wasserstoff mehr enthält. Diese Substitutionsproducte sind folgende:

Zweifach gechlortes essigsaures Aethyloxyd, $C_8(H_6Cl_2)O_4 = C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O . C_4H_3O_3$, wird erhalten, wenn man in Essigäther unter Abkühlung von aussen und bei zerstreutem Tageslichte trockenes Chlorgas leitet. Dasselbe wird rasch in grosser Menge absorbirt, ohne dass jedoch sogleich Chlorwasserstoffgas auftritt; dieses beginnt erst nach längerer Zeit sich zu entwickeln. Wenn das Chlor nach lange fortgesetztem Einleiten nicht mehr einwirkt, so ist der Essigäther in eine schwere ölartige Flüssigkeit umgewandelt, von welcher man alsdann die flüchtigeren Producte abdestillirt. Man fährt mit dem Erhitzen fort, bis ohngefähr bei 110° C. der Rückstand sich schwach zu bräunen beginnt. Die rückständige saure, rauchende Flüssigkeit wird möglichst sch[illegible]

mit Wasser gewaschen, und darauf in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

So gereinigt ist der zweifach gechlorte Essigäther ein klares, nach Essigsäure riechendes Liquidum von pfefferartigem Geschmack, welches sich unzersetzt nicht destilliren lässt. Sein specif. Gewicht beträgt 1,3. In Berührung mit Wasser wird er allmälig zersetzt in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei er nach und nach verschwindet. Rascher wird diese Zersetzung durch wässerige Kalilauge, augenblicklich durch alkoholische Kaliflüssigkeit bewirkt. Beim Erhitzen über 110° C. erfolgt ebenfalls Zerlegung unter Bräunung und Freiwerden von Salzsäure. — Sein Verhalten gegen Wasser und Kali beweist, dass das Chlor bei obiger Metamorphose die drei Wasserstoffatome der Essigsäure im Essigäther unberührt gelassen, und nur auf das Aethyloxyd seine substituirende Wirkung geäussert hat, so dass aus C_4H_5O die Verbindung $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O$ geworden ist, deren Zerfallen mit den Elementen von 2 Atomen Wasser in Essigsäure und Salzsäure, $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O + 2HO = C_4H_3O_3 + 2HCl$, leicht zu verstehen ist. Wäre in der Essigsäure des Essigäthers ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Chlor substituirt, so würde unter den Zersetzungsproducten des zweifach gechlorten Essigäthers eine der Chloressigsäuren sich finden müssen. Der zweifach gechlorte Essigäther ist demnach als essigsaures Dichloräthyloxyd zu betrachten.

Durch fortgesetzte Behandlung des Essigäthers oder des vorigen zweifach gechlorten Aethers mit Chlor im Sonnenlichte hat Leblanc noch chlorreichere Verbindungen erhalten. So entsteht nach ihm

Dreifach gechlortes essigsaures Aethyloxyd, wenn man in die zweifach gechlorte Verbindung längere Zeit Chlor leitet, während der obere Theil des Retortenbauchs mit schwarzem Papier bedeckt ist, so dass nur ein Theil der Flüssigkeit von dem Sonnenlichte beschienen wird. Das Product wird, wie bei der vorigen Verbindung angegeben, gereinigt, mit der es auch in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit hat. Es ist einleuchtend, dass auf diesem Wege eine reine Verbindung unmöglich erhalten werden kann, indessen stimmen die analytischen Resultate Leblanc's sehr gut mit der Formel $C_8(H_5Cl_3)O_4$ überein. Diese Verbindung hat gleiche Zusammensetzung wie das trichloressigsaure Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_4Cl_3O_3$, welches aus der Trichloressigsäure durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten wird (s. d. S. 657), ist aber damit keineswegs identisch. Das dreifach gechlorte Aethyloxyd kann monochloressigsaures Dichloräthyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$, oder essigsaures Trichloräthyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O \cdot C_4H_3O_3$, sein. Die Zersetzungsproducte desselben, so weit darüber Mittheilungen vorliegen, lassen diese Frage noch unentschieden. Nach Leblanc entsteht durch Behandlung

des Körpers mit wässeriger Kalilauge nicht trichloressigsaures Kali, sondern neben Chlorkalium das Kalisalz einer anderen chlorhaltigen Säure, welches zerfliesslich ist, und eine durch Kali nicht weiter zersetzbare süsse, ölartige Flüssigkeit.

Vierfach gechlortes essigsaures Aethyloxyd, $C_8(H_4Cl_4)O_4$, hat Leblanc erhalten, als er die zweifach gechlorte Verbindung in einer mit trocknem Chlorgas gefüllten Flasche der Herbstsonne aussetzte. Das Product, auf dieselbe Weise, wie beim zweifach gechlorten Essigäther angegeben, gereinigt, bildet ein schweres Oel von 1,485 specifischem Gewicht bei 25° C., welches durch Kalilauge in Chlorkalium, ein chlorhaltiges Oel und in gechlorte Essigsäuren von verschiedenem Chlorgehalt verwandelt wird, unter welchen letzteren sich auch Trichloressigsäure finden soll. Dieser letzte Umstand macht es mehr als wahrscheinlich, dass das untersuchte Product unrein war, und vielleicht fünffach gechlorten Essigäther beigemengt enthalten hat. Der reine, vierfach gechlorte Essigäther kann dichloressigsaures Dichloräthyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_3$, monochloracetylsaures Trichloräthyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$ oder was allerdings am wenigsten wahrscheinlich ist, essigsaures Tetrachloräthyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_4\end{matrix}\right\}O \cdot C_4H_3O_3$, sein. Keine dieser Verbindungen kann im obigen Falle Trichloressigsäure, wohl aber Dichloressigsäure oder Monochloressigsäure liefern.

Eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des **fünffach gechlorten Aethyloxyds**, welche bei Behandlung mit concentrirter Kalilauge dieselben Zersetzungsproducte liefert, wie die vorige, darunter jedoch eine grössere Menge von trichloressigsaurem Kali, hat Leblanc durch Erhitzen jener vierfach gechlorten Verbindung im trocknen Chlorgas unter Abhaltung der directen Sonnenstrahlen erhalten, und weiter die **sechsfach gechlorte Verbindung** durch zweitägige Behandlung derselben mit trocknem Chlor im starken directen Sonnenlichte. Letztere ist als ein schweres Oel von 1,698 specifischem Gewicht bei 23,5° C. beschrieben.

Siebenfach gechlorter Essigäther, trichloressigsaures Tetrachloräthyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_4\end{matrix}\right\}O \cdot C_4Cl_3O_3$, oder dichloressigsaures Perchloräthyloxyd, $C_4Cl_5O \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_3$, bildet weiche, unter 100° C. schmelzende Krystalle, ist in Wasser und gewöhnlichem kalten Alkohol unlöslich, in Aether sehr leicht löslich, und lässt sich unzersetzt nicht destilliren.

Es ist Leblanc nur einmal gelungen, jene Krystalle zu erhalten, als er den zweifach gechlorten Essigäther im Winter dem directen Sonnenlichte in mit trocknem Chlorgas gefüllten Flaschen mehrere Monate lang darbot. Gleichzeitig mit diesen bildet sich ein ölartiger Körper,

von dem man sie durch Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure reinigt. — Mit dieser Verbindung isomer ist das durch Behandlung des trichloressigsauren Aethyloxyds mit Chlor erhaltene trichloracetylsaure Tetrachloräthyloxyd (s. d. S. 657). Letzteres ist flüssig und nicht wie jenes krystallisirbar.

Achtfach gechlorter Essigäther oder trichloressigsaures Perchloräthyloxyd, $C_4Cl_5O \cdot C_4Cl_3O_3$, entsteht sowohl aus dem oben beschriebenen Dichloressigäther, wie auch aus dem trichloressigsauren Aethyloxyd (s. d. S. 657), wenn man in diese Flüssigkeiten, während sie in einer tubulirten Retorte auf 110° C. erhitzt und von oben durch die Sommer-Sonnenstrahlen beschienen werden, viele Tage hindurch trocknes Chlor leitet. Bei Anwendung von 100 Grammen zweifach-Chloressigäther ist nach etwa 100 Stunden nur die siebenfach gechlorte Verbindung erzeugt. Die Substitution des letzten Wasserstoffatoms durch Chlor geht noch viel langsamer und nur in dem intensivsten Sonnenlichte von Statten, wobei das Product noch vor Beendigung der Umwandlung in Perchloressigäther eine partielle Zersetzung erleidet, unter Bildung von dem festen sogenannten anderthalb Chlorkohlenstoff, C_2Cl_3, welcher theilweise in dem Halse der Retorte in Krystallen sich absetzt. Zugleich mit diesem Chlorkohlenstoff tritt wahrscheinlich freie Kohlensäure auf, während 1 At. Chlor von 1 At. Perchloressigäther aufgenommen wird: $C_4Cl_5O \cdot (C_2Cl_3)C_2O_3 + Cl = 3C_2Cl_3 + 2CO_2$. — Wenn zuletzt aller Wasserstoff eliminirt ist, wovon man sich am besten durch die Analyse einer Probe der Flüssigkeit überzeugt, so wird das flüssige Product zunächst durch Einleiten von trockner Kohlensäure von dem aufgelösten freien Chlor und dem beigemengten salzsauren Gas befreit, dann mit Wasser vermischt und der ausgefällte Perchloressigäther schnell noch mit wenig Wasser gewaschen, um gelöste Trichloressigsäure zu entfernen. Das durch Abheben mit einer Pipette vom darüber stehenden Wasser befreite Oel wird einige Minuten lang auf 100° C. erhitzt, wodurch es sein trübes Aussehen verliert, dann weiter im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet, und schliesslich in einer Retorte eine Zeit lang auf einer Temperatur von ohngefähr 200° C. erhalten. Hierbei verflüchtigt sich der aufgelöste anderthalb Chlorkohlenstoff, und der Perchloressigäther bleibt rein zurück.

Er ist ein farbloses Oel von durchdringendem, dem Chloral ähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, hat 1,79 specif. Gewicht bei 25° C., siedet unter partieller Zersetzung bei 245° C., röthet im trocknen Zustande Lackmuspapier nicht, auch bewirkt es in Silberlösung nicht sogleich eine Trübung, doch erscheint dieselbe schon nach wenigen Augenblicken in Folge beginnender Zersetzung, bewirkt durch die Berührung mit Wasser, weshalb auch die feuchte Verbindung Lackmus röthet. Es ist polymer mit dem Trichloracetoxylchlorid: $C_4Cl_4O_2 = (C_2Cl_3)C_2O_2Cl$ (dem sogenannten Chloraldehyd).

Der Perchloressigäther ist eine leicht veränderliche Substanz.

Schon in Berührung mit Wasser und Alkohol, wie auch durch Kalilauge und Ammoniak erleidet er Zersetzungen und erzeugt damit genau dieselben Producte, wie das weiter unten beschriebene polymere Trichloracetoxylchlorid. Es steht überhaupt zu diesem in der nämlichen Beziehung, wie das chlorameisensaure Perchlormethyloxyd, C_2Cl_3O . ClC_2O_3, zu dem Chlorkohlenoxyd (vergl. S. 584). Wie dieses in höherer Temperatur durch eine molekulare Umlagerung der Atome sich in Chlorkohlenoxyd umwandelt, so erfährt der Perchloressigäther, wenn man seinen Dampf durch eine auf 400° C. erhitzte Röhre leitet, die gleiche Metamorphose und zwar eine Umsetzung der Elemente in Trichloracetoxylchlorid: $(C_4Cl_5)O$. $(C_2Cl_3)C_2O_3 = 2[(C_2Cl_3)C_2O_2Cl]$. Um diese Metamorphose zu vollenden, muss das Durchleiten durch die glühende Röhre mehrere Male wiederholt werden. — In ähnlicher Weise, wie ich bei Beschreibung der Zersetzungen des chlorameisensauren Trichlormethyloxyds und des chlorameisensauren Perchloräthyloxyds (s. S. 588) ausgesprochen habe, halte ich es auch hier für sehr wahrscheinlich, dass der Perchloressigäther im ersten Stadium der Umwandlung, welche er durch die genannten Agentien erfährt, in das polymere Trichloracetoxylchlorid übergeht, welches dann im Entstehungsmomente gleich weiter zerlegt wird. So entsteht aus Perchloressigäther durch Berührung mit Wasser allmälig Trichloressigsäure und Chlorwasserstoff: $C_4H_5O.(C_2Cl_3)C_2O_3$ oder $2[(C_2Cl_3)C_2O_2Cl] + 4HO = 2(HO.C_2Cl_3C_2O_3)$ $+ 2HCl$; ferner durch Alkohol unter Wärmeentwickelung trichloressigsaures Aethyloxyd und Salzsäure. In derselben Weise wie durch Wasser, nur schneller und fast augenblicklich, wird er durch starke Kalilauge verändert. — Mit Ammoniakgas, welches er reichlich absorbirt, erstarrt er zu einem Gemenge von Trichloracetoxylamid und Chlorammonium: C_4Cl_5O . $(C_2Cl_3)C_2O_3$ oder $2[(C_2Cl_3)C_2O_2Cl] + 4H_3N =$ $2\left(\left.\begin{matrix}C_2Cl_3C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + 2H_4NCl$. In flüssiges Ammoniak gegossen, bewirkt jeder Tropfen des Perchloressigäthers ein Zischen, verbunden mit starker Wärmeentwickelung, wobei auch Trichloracetoxylamid und Salmiak gebildet werden, von denen ersteres sich ausscheidet.

Essigsaures Propyloxyd, C_6H_7O . $C_4H_3O_3$, ist dem Essigäther sehr ähnlich, siedet bei ohngefähr 90° C. Man erhält es durch Destillation einer Mischung von Propyloxydhydrat und Schwefelsäure mit einem essigsauren Salz.

Essigsaures Butyloxyd, C_8H_9O . $C_4H_3O_3$, ist eine farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,8845 specif. Gew. bei 16° C., siedet bei 114° C. Seine Dampfdichte ist gleich 4,073 gefunden (ber. 4,017). Durch Kochen mit Kalilauge wird es in essigsaures Kali und Butyloxydhydrat zerlegt. Man erhält diesen Aether nach Wurtz durch Destillation einer innigen Mischung äquivalenter Mengen von butyloxydschwefelsaurem Kali und frisch geschmolzenem essigsauren Kali, so wie auch durch Zersetzung äquivalenter M...

von trocknem essigsauren Silberoxyd und Butyljodür, wenn man diese Mischung in einer hermetisch verschlossenen Röhre einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das hernach durch Destillation vom gebildeten Jodsilber getrennte essigsaure Butyloxyd wird mit Wasser, welches etwas kohlensaures Natron enthält, gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Essigsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O.C_4H_3O_3$, erhält man durch Destillation einer Mischung von 2 Thln. essigsaurem Kali, 1 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Amyloxydhydrat, Schütteln des Destillats mit alkalihaltigem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification, wobei man das unter 133° C. Uebergehende beseitigt. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartig gewürzhaftem Geruch, an den des Essigäthers erinnernd, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 133,3° C. (H. Kopp). Sein specif. Gewicht beträgt, 0,8572 bei 21° C. Seine Dampfdichte ist gleich 4,458 gefunden (ber. 4,506). Das essigsaure Amyloxyd besitzt nach Verdünnung mit dem sechsfachen Volumen Weingeist im hohen Grade das angenehme Aroma der Jargonellenbirne. Aus ihm besteht auch wesentlich das im Handel vorkommende, fabrikmässig bereitete ätherische Oel, welches den Namen Birnöl führt.

Es wird durch wässerige Kalilauge langsam, durch alkoholische Kaliflüssigkeit schnell und vollständig in essigsaures Kali und Amyloxydhydrat verwandelt. — Chlorgas wird davon unter Wärmeentwickelung absorbirt, und verwandelt es, wenn man jenes bei allmälig auf 100° C. gesteigerter Temperatur so lange hindurchleitet, als noch Salzsäure gebildet wird, in zweifach gechlortes essigsaures Amyloxyd: $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_9\\Cl_2\end{matrix}\right\}O.C_4H_3O_3$. Das Product wird zuerst mit kohlensaurem natronhaltigen, dann mit reinem Wasser gewaschen und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so gereinigte Verbindung ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches Oel von angenehmem Geruch. Sie lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Mit trocknem Chlorgas längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, erfährt sie eine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, und verwandelt sich zuletzt in eine feste krystallinische Substanz von nicht bekannter Zusammensetzung.

Essigsaures Capryloxyd, $C_{16}H_{17}O.C_4H_3O_3$, ist eine angenehm ätherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 193° C. siedet, und die man nach Bouis durch Destillation einer Mischung von Caprylalkohol, Schwefelsäure und essigsaurem Natron, oder auch durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Mischung von Caprylalkohol und Essigsäure und nachheriges Verdünnen mit Wasser leicht erhält.

Essigsaures Allyloxyd, $C_6H_5O.C_4H_3O_3$, entsteht, wenn man

Allyljodür*) mit trocknem essigsauren Silberoxyd versetzt, die sogleich unter starker Erhitzung auf einander einwirken. Das gebildete flüchtige Product enthält noch Allyljodür beigemengt, von dem es durch mehrmalige Rectification über essigsaures Silberoxyd befreit werden muss. Das reine essigsaure Allyloxyd ist ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Liquidum von stechend aromatischem Geruch, siedet zwischen 95° und 100° C.; durch Kochen mit Kalilauge wird es in essigsaures Kali und Allyloxydhydrat umgewandelt (Cahours und Hoffmann).

Essigsaures Phenyloxyd, $C_{12}H_5O . C_4H_3O_3$, wird durch Kochen einer alkoholischen Lösung des phosphorsauren Phenyloxyds (s. S. 401) mit essigsaurem Kali erhalten. Nachdem alsdann von der Mischung zuerst der Alkohol abdestillirt ist, steigt die Temperatur sehr rasch, und nach stärkerem Erhitzen geht das gebildete essigsaure Phenyloxyd als farbloses, in Wasser untersinkendes und nur wenig darin lösliches Oel von eigenthümlichem Geruch über, welches bei 190° C. siedet und von heisser Kalilauge unter Zersetzung gelöst wird (Scrugham). Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Acetoxylchlorür auf Phenyloxydhydrat (Cahours).

Essigsaures Tolyloxyd: $C_{14}H_7O . C_4H_3O_3$. Beim Erwärmen einer Auflösung des Tolyloxydhydrats in Essigsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Essigsäure, scheidet sich essigsaures Tolyloxyd auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ein farbloses Oel aus, welches durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification gereinigt wird. Dasselbe ist schwerer als Wasser, hat einen aromatischen, an gewisse Birnarten erinnernden Geruch, siedet bei 210° C. Durch Erwärmen mit Kalilauge zerfällt es in essigsaures Kali und Tolyloxydhydrat. Eine andere Darstellungsmethode des essigsauren Tolyloxyds ist schon S. 482 beschrieben.

Durch Einwirkung von Chlor auf das Essigsäurehydrat entstehen neue chlorhaltige Säuren, welche Chlor an der Stelle von Wasserstoff enthalten, und worin dasselbe ebenso wenig, wie in anderen Körpern ähnlicher Entstehung, z. B. den Chlorphenylsäuren, auf die gewöhnliche Weise sich zu erkennen giebt. Diese Säuren sind der Essigsäure in mehrfacher Beziehung sehr ähnlich, und besitzen dieselbe moleculare Gruppirung der Atome, wie namentlich daraus hervorgeht, dass sie sich auf ebenso einfachem Wege, wie sie aus der Essigsäure entstehen, in diese zurückführen lassen. Dadurch dass in dem Methylradical der Essigsäure, $HO.(C_2H_3) C_2O_3$, die drei Wasserstoffatome der Reihe nach durch

*) Das Allyljodür (auch Jodpropylen genannt) ist das farblose ätherische Oel, welches beim Vermischen von Zweifach-Jodphosphor und Glycerin überdestillirt (Berthelot und Luca). Diese und andere Allylverbindungen, welche erst kürzlich bekannt geworden sind, sollen am Schlusse dieses Bandes im Nachtrage ausführlich beschrieben werden.

Chlor substituirt werden, müssen drei Säuren entstehen, die Monochloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure. Von diesen sind bis jetzt nur die erste und letzte genauer bekannt.

Monochloressigsäure.

Von Leblanc entdeckt, von R. Hoffmann genauer untersucht. — Zusammensetzung: $HO . C_4H_2ClO_3 = HO . \left(C_2\begin{cases}H_2\\Cl\end{cases}\right)C_2O_3$. — Sie ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest und krystallinisch, schmilzt über 62° C., und erstarrt bei dieser Temperatur wieder in rhombischen Tafeln. Sie schmeckt ätzend sauer, riecht in der Kälte kaum, aber bis zum Verdampfen erhitzt, reizend und erstickend. Das specif. Gewicht der flüssigen Säure, bei 73° C. bestimmt und auf Wasser von dieser Temperatur bezogen, beträgt 1,3947; sie siedet bei 186° C. und lässt sich unverändert überdestilliren. An der Luft zerfliesst sie rasch, und löst sich im Wasser sehr leicht unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Auf die Haut gebracht bewirkt sie, dass dieselbe sich nach einiger Zeit ablöst; bei längerem Verweilen zieht sie Blasen.

Die Monochloressigsäure entsteht beim Zusammentreffen von Chlor und Essigsäurehydrat, wahrscheinlich schon bei gewöhnlicher Temparatur und im zerstreuten Lichte; sie bildet sich rasch und in reichlicher Menge bei einer Temperatur von 100° C. im zerstreuten Lichte, und auch im stärksten Sonnenlichte, sobald das Chlor nicht in grösserem Ueberschuss vorhanden ist (R. Hoffmann). Ihre Darstellung geschieht am besten auf folgende Weise. In einer tubulirten Retorte von etwa 1 Liter Inhalt mit aufwärts gekehrtem Halse, der mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden ist, wird $^1/_2$ bis 1 Pfund käuflicher Eisessig durch ein Bad von einer gesättigten Auflösung von Chilisalpeter, welche während der Operation in beständigem Sieden sein muss, auf der constanten Temperatur von 120° C. erhalten, und dabei der Apparat so gestellt, dass die Retorte von den directen oder von den durch einen gewöhnlichen Glasspiegel reflectirten Sonnenstrahlen getroffen wird. Durch den Tubulus wird alsdann trocknes Chlorgas in so raschem Strome eingeleitet, dass der obere Theil der Retorte immer davon gefärbt erscheint, und dass noch etwas Chlor unverbunden entweicht. Je nach der Stärke des Lichtes geht die Einwirkung rascher oder langsamer von Statten. Bei bedecktem Himmel bemerkt man kaum eine Absorption des Chlors, bei starkem Sonnenlichte ist dieselbe selbst bei raschem Gasstrome fast vollständig. Unter allen Umständen ist das Product der Einwirkung dasselbe, nämlich Monochloressigsäure, mit sehr wenig einer chlorreicheren Essigsäure gemengt. In dem Maasse, als die Chloressigsäure gebildet wird, verlangsamt sich die Reaction, und man muss daher, um die Zersetzung zu vollenden, bei beständigem directen Son-

nenlichte ohngefähr 15 Stunden lang, bei gewöhnlichem Tageslichte noch einmal so lange Chlorgas einleiten. — Das Product wird alsdann, nachdem das aufgelöste Chlor durch einen Strom von trockner Luft ausgetrieben ist, der fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst geht bei 130° C. fast nur reine Essigsäure über. Was hernach zwischen 130 und 190° C. abdestillirt, wird gesondert aufgefangen und zu neuen mehrmals wiederholten Rectificationen verwandt, bis man nach jedesmaliger Entfernung der ersten, noch etwas Essigsäure enthaltenden Portionen eine zwischen 185° und 187° C. siedende dicke Flüssigkeit bekommt, die entweder sogleich zu einer Masse von weissen nadelförmigen Krystallen erstarrt, oder erst nach einiger Zeit einzelne grosse, wasserhelle rhombische Tafeln absetzt, während der grössere Theil flüssig bleibt, der dann erst beim Schütteln oder durch Berührung mit einem Glasstabe unter bedeutender Temperaturerhöhung plötzlich erstarrt, wobei die schon gebildeten Krystalle undurchsichtig und porcellanartig weiss werden. — Diese Krystallmasse hat einen Schmelzpunkt von 45° bis 47° C. (der der reinen Säure ist 62° C.); sie enthält noch etwas Flüssigkeit (wässerige Monochloressigsäure) aufgesaugt, welche man durch Abgiessen und rasches Auspressen zwischen Fliesspapier von den Krystallen trennt. Da die Monochloressigsäure an feuchter Luft schnell zerfliesst, so muss bei allen diesen Operationen der längere Zutritt derselben möglichst vermieden werden. Die ausgepressten Krystalle werden auf Papier im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet, und nochmals destillirt, unter Beseitigung der ersten und letzten Theile des Destillats. Letztere enthalten etwas von einer chlorreicheren, über 190° C. siedenden Chloressigsäure, von welcher indessen bei obiger Operation überhaupt nur wenig sich bildet.

Die Monochloressigsäure erleidet durch Kochen mit Kalilauge, Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser sehr leicht eine Zersetzung, jedoch nicht, wie man erwarten sollte, in kohlensaures Salz und Methylchlorür; vielmehr bildet sich stets Chlormetall. Dabei tritt aber weder Kohlensäure noch Ameisensäure, noch Oxalsäure auf, noch wird auch Essigsäure regenerirt. Was hierbei entsteht, ist noch nicht ermittelt. Dieselbe Veränderung erfahren die meisten monochloressigsauren Salze in wässeriger Lösung durch blosses Kochen auch ohne Gegenwart von freiem Alkali. — Chlor verwandelt die Monochloressigsäure bei lange andauernder Einwirkung in stärkem Sommer-Sonnenlichte in Trichloressigsäure. Brom wirkt nicht darauf ein, ebenso wenig auch auf die Essigsäure selbst. — Kaliumamalgam mit einer wässerigen Lösung der Säure übergossen verwandelt sie partiell in Essigsäure. Ein anderer Theil unterliegt wahrscheinlich dem zersetzenden Einfluss des freien Alkalis.

Die monochloressigsauren Salze lassen sich leicht durch Sättigen der freien Säure mit den Metalloxyden oder ihren kohlensauren Verbindungen erhalten. Sie sind leicht löslich und krystallisirbar.

Monochloressigsaures Kali. Das neutrale Salz

$KO \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3 + 3HO$, schiesst beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, erst nachdem dieselbe Syrupsconsistenz erlangt hat, in dünnen farblosen Blättchen an, die man durch gelindes Pressen zwischen Fliesspapier rein erhält. Es zerfliesst nicht an der Luft, und giebt sein Krystallwasser selbst bei 100° C. nicht ab. Stärkeres Erhitzen bewirkt Zersetzung. — Das saure Salz, $KO \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3 + HO \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3$, ist schwerlöslich im Wasser. Setzt man zu einer Auflösung des neutralen Salzes noch so viel Säure, als jenes schon enthält, so gesteht die Flüssigkeit zu einem dicken Brei von kleinen perlglänzenden, weissen Krystallschüppchen, welche zwischen Fliesspapier ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden. Beim Erhitzen dieses Salzes verflüchtigt sich ein grosser Theil der Säure unzersetzt.

Das Ammoniumoxydsalz ist noch leichter löslich, als das neutrale Kalisalz, und an der Luft zerfliesslich. Es zersetzt sich so leicht in der oben angegebenen Weise, dass es fast immer Chlorammonium beigemengt enthält.

Das monochloressigsaure Bariumoxyd, $BaO \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3 + 2HO$, schiesst leicht in deutlichen prismatischen Krystallen an, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Es zersetzt sich beim Abdampfen weniger leicht als das Kalisalz, und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung während des Erkaltens zum grössten Theile aus.

Monochloressigsaures Silberoxyd, $AgO \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3$, ist wasserfrei, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, und fällt daraus beim Abkühlen in kleinen, perlmutterglänzenden Schüppchen nieder, die sich am Licht unter Bildung von Chlorsilber leicht schwärzen. Bei 110° bis 120° C. zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung, wobei es den Geruch der verdampfenden Monochloressigsäure ausgiebt. Chlorsilber mit sehr wenig metallischem Silber bleibt zurück.

Monochloressigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3$, entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf Chloracetoxylchlorid, $C_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} C_2O_2Cl$, dessen Darstellung und Eigenschaften weiter unten beschrieben werden sollen. Die Reaction ist äusserst heftig, und schon nach wenigen Augenblicken beendet. Man thut gut, das Gefäss, worin man sie zusammenmischt, von aussen gut abzukühlen. Das Product wird mit Wasser gewaschen, dieses von dem schweren Aether abgegossen, derselbe dann durch Chlorcalcium entwässert und durch wiederholte Destillation gereinigt. Es ist ein farbloses Liquidum von brennendem Geschmack und ätherartigem Geruch, unlöslich im Wasser und schwerer als dieses.

Es siedet bei 143,5° C., brennt mit glänzender, grün gesäumter Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 4,46 (ber. 4,23). Kalilauge zerlegt es in Alkohol und monochloressigsaures Kali, welches dann unter Bildung von Chlorkalium gleich eine weitere Zersetzung erfährt. Ammoniak verwandelt sich damit in Alkohol und Monochloracetamid (Willm.).

Trichloressigsäure.

Trichloracetylsäure, Trichlormethylcarbonsäure; früher auch Chloroxalsäure oder Chlorkohlenoxalsäure genannt. Sie ist 1838 von Dumas entdeckt, und hat durch die Betrachtungen, welche Dumas an ihre Bildungsweise und Eigenschaften knüpfte, so wie namentlich auch durch die dadurch veranlassten weiteren Erörterungen und Discussionen für die theoretische Chemie eine historische Bedeutung erlangt (vergl. S. 33).

Zusammensetzung: $HO . C_4 Cl_3 O_3 = HO . (C_2 Cl_3) C_2 O_2$. — Sie ist eine feste krystallinische Substanz und bildet farblose rhomboëdrische Blätter und Nadeln, die bei 45° C. schmelzen, an der Luft sehr rasch zerfliessen, und sich demnach leicht in Wasser lösen. Sie besitzt einen schwachen, aber sehr eigenthümlichen, charakteristischen Geruch und ätzend sauren Geschmack, hat 1,617 specif. Gewicht bei 46° C., siedet zwischen 195° und 200° C. Ihre Dampfdichte ist gleich 5,3 gefunden (ber. 5,657). Sie macht die Zunge weiss, zerstört die Epidermis und wirkt blasenziehend. Der Dampf der erhitzten Säure ist sehr reizend und erstickend. Der Umstand, dass nach jenen Angaben von Dumas der Schmelzpunkt der Trichloressigsäure niedriger liegt, als der der Monochloressigsäure, und dass auch ihre Siedetemperatur nur wenig höher gefunden ist, als später der der letzteren Säure, während doch schon die Monochloressigsäure bei einer um etwa 60° C. höheren Temperatur siedet als die Essigsäure, lässt R. Hoffmann gewiss nicht mit Unrecht vermuthen, dass die Säure, auf welche sich Dumas' Angaben beziehen, nicht rein gewesen sei. Möglicher Weise war sie nicht vollkommen entwässert.

Die Trichloressigsäure bildet sich unter mancherlei Verhältnissen. Nach Dumas bringt man in mehrere mit Chlorgas gefüllte Glasflaschen von etwa 6 Litres Inhalt je 5 Gramme reines Essigsäurehydrat, und setzt sie, mit Glasstopfen wohl verschlossen, den directen starken Sonnenstrahlen aus. Nach 24 Stunden finden sich dann die Gefässwände mit rhomboëdrischen Blättern und Krystallvegetationen von Trichloressigsäure und durch secundären Zersetzungsprocess gebildeter Oxalsäure bekleidet, während auf dem Boden noch eine kleine Quantität einer schweren Flüssigkeit schwimmt. Beim Oeffnen der Flaschen entweicht mit Gewalt ein Gemenge von Kohlensäure, Chlorkohlenoxyd und salzsaurem Gas. Man treibt am besten diese Gase durch hineingeleiteten raschen Luft-

strom aus, löst darauf den Inhalt der ersten Flasche in etwa 40 Grammen Wasser auf, und benutzt dieses dann weiter zum Ausspülen aller übrigen Flaschen, so dass man zuletzt eine ziemlich concentrirte Lösung von Trichloressigsäure hat, die ausserdem noch Salzsäure, Oxalsäure und veränderte Essigsäure, wohl auch noch Monochloressigsäure enthält. Man lässt diese saure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat stehen, wobei Salzsäure nebst Essigsäure mit den Wasserdämpfen verdunsten, und zuerst Oxalsäure, hernach Trichloracetylsäure krystallisiren. Die rückständige Masse wird dann noch mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, welche durch Wasserentziehung die Oxalsäure zerstört. Zuerst geht beigemengte Essigsäure über, später die Trichloressigsäure, welche in einer besonderen Vorlage aufgefangen und dann im Vacuum zur Krystallisation gebracht wird. Die den Krystallen noch adhärirende Essigsäure wird durch rasches Auspressen zwischen Fliesspapier und abermaliges Evacuiren beseitigt.

Chloral, das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Alkohol, welches man seiner Zusammensetzung nach als Aldehyd betrachten kann, worin drei Wasserstoffatome durch Chlor substituirt sind, nämlich als $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ (s. weiter unten), und welches demzufolge zur Trichloressigsäure in der nämlichen Beziehung steht, wie das Aldehyd zur Essigsäure, wird durch rauchende Salpetersäure in Trichloressigsäure verwandelt. Die feste Modification des Chlorals unterliegt dieser Oxydation am leichtesten. Beim Uebergiessen des festen, möglichst fein gepulverten Chlorals mit rauchender Salpetersäure erfolgt sogleich eine sehr lebhafte Reaction, wobei reichliche Dämpfe von salpetriger Säure frei werden. Später muss die Masse erwärmt und zuletzt zum Kochen erhitzt werden, bis sich alles Chloral aufgelöst hat. Die saure Flüssigkeit wird zunächst im Wasserbade und hernach im Vacuum über Schwefelsäure und Kalkhydrat concentrirt und von der Salpetersäure befreit. Die hierbei auskrystallisirende Trichloressigsäure enthält immer noch kleine Mengen von unzersetztem Chloral beigemengt, so dass es schwer gelingt, auf diesem Wege die Säure rein zu erhalten.

Reine Trichloressigsäure liefert fast unmittelbar das Trichloracetoxychlorid in Berührung mit Wasser, mit dem es sich sehr rasch in jene Säure und Chlorwasserstoff zerlegt:

$$\underbrace{(C_2Cl_3)C_2O_2Cl}_{\text{Trichloracetoxylchlorid}} + 2HO = \underbrace{HO\,.\,(C_2Cl_3)C_2O_3}_{\text{Trichloressigsäure}} + HCl.$$

Durch Verdunsten dieser sauren wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat erhält man sie leicht krystallisirt.

Weniger ergiebig, als theoretisch interessant, ist die Bildungsweise der Trichloressigsäure aus dem flüssigen Chlorkohlenstoff, C_4Cl_4, welchen wir weiter unten als Trichlormethylcarbonchlorür, $(C_2Cl_3)\,C_2Cl$ (Tri-

chloracetylchlorür), kennen lernen werden. Dieser Chlorkohlenstoff gehört zu dem Genus „Kohlenoxyd", C_2O_2; er verbindet diesem analog nicht nur direct mit 2 At. Chlor zu Trichlormethylcarbonchlorid, $(C_2Cl_3)C_2Cl_3$ (sogen. anderthalb Chlorkohlenstoff), sondern auch mit 2 At. Sauerstoff, wenn diese ihm unter günstigen Verhältnissen, z. B. im Entstehungsmomente, dargeboten werden. Letzteres geschieht, wenigstens partiell, wenn man ihn unter einer Wasserschicht der Einwirkung des Chlors im directen Sonnenlichte aussetzt. Durch Wasserzersetzung wird hier unter Salzsäurebildung Sauerstoff frei, der sich dann mit einem Theil des Chlorkohlenstoffs verbindet, während die bei weitem grösste Menge desselben unmittelbar 2 At. Chlor aufnimmt. Jenes sauerstoffhaltige Product selbst, das Trichloracetoxylchlorid, $(C_2Cl_3)C_2O_2Cl$, ist unter obigen Verhältnissen unmittelbar nicht nachzuweisen, da dasselbe in Berührung mit Wasser sogleich eine Zersetzung in Chlorwasserstoff und Trichloressigsäure erfährt, aber statt seiner findet sich letztere Säure in deutlich nachweisbarer Menge in der sauren Flüssigkeit aufgelöst.

Eine durchaus ähnliche Umwandlung durch Chlor erfährt das dem Trichlormethylcarbonchlorür correspondirende Trichlormethylcarbonoxyd, $(C_2Cl_3)C_2O$, d. i. die ursprünglich mit dem Namen Chloroxethose belegte Verbindung, welche aus dem fünffach gechlorten Aethyloxyd $C_4Cl_5O = (C_2Cl_3)C_2OCl_2$, durch Entziehung von 2 At. Chlor mittelst Schwefelkalium entsteht. Diese Substanz, welche in Berührung mit trockenem Chlor sich direct mit 2 At. desselben vereinigt, wird durch feuchtes Chlor im directen Sonnenlichte unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure partiell in Trichloressigsäure umgewandelt:

$$\underbrace{(C_2Cl_3)C_2O}_{\text{Trichlormethyl-carbonoxyd}} + 3HO + 2Cl = \underbrace{HO.(C_2Cl_3)C_2O_3}_{\text{Trichloressigsäure}} + 2HCl$$

Gleichzeitig mit Trichloressigsäure und Trichlormethylcarbonoxydichlorid (Trichloracetyloxydichlorid), $(C_2Cl_3)C_2OCl_2$, entsteht hierbei auch Trichlormethylcarbonchlorid $(C_2Cl_3)C_2Cl_3$. Wahrscheinlich verdankt letzteres seine Entstehung der partiellen Umwandlung des Trichloracetyloxydichlorids; da dieses bei 300°C. sich in Trichloracetoxylchlorid und Trichlormethylcarbonchlorid verwandelt:

$$2\,[\underbrace{(C_2Cl_3)C_2OCl_2}_{\text{Trichloracetyloxy-dichlorid}}] = \underbrace{(C_2Cl_3)C_2O_2Cl}_{\text{Trichloracetoxyl-chlorid}} + \underbrace{(C_2Cl_3)C_2Cl_3}_{\text{Trichlormethyl-carbonchlorid}},$$

so liegt es nahe zu vermuthen, dass jene Umwandlung Folge der Temperaturerhöhung sei, die gewiss in nicht unbeträchtlichem Grade an allen den Punkten momentan eintritt, wo das Trichlormethylcarbonoxyd mit Chlor zusammentrifft.

Die Trichloressigsäure zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure theilweise in Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd. — Be-

Erwärmen mit überschüssiger wässeriger Kalilauge oder Ammoniak tritt eine lebhafte Reaction ein, so dass die Flüssigkeit leicht ins Sieden geräth. Sie zerfällt hierbei geradeauf in Kohlensäure, die mit dem Alkali verbunden bleibt, und Hydrocarbonchlorid (Chloroform), welches letztere sich theils ölartig ausscheidet, theils durch das Kali sogleich eine weitere Zersetzung erfährt in Ameisensäure und Chlorkalium. Jene Umwandlung der Trichloressigsäure wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underbrace{KO . (C_2Cl_3)C_2O_3}_{\text{Trichloressigsaures Kali}} + KO . HO = \underbrace{HC_2Cl_3}_{\text{Chloroform}} + 2KO . C_2O_4.$$

Dieselbe ist noch ganz besonders darum interessant, weil sie die nahen Beziehungen der Trichloressigsäure zur Essigsäure in das klarste Licht stellt. Wir lernen daraus, dass diese beiden analog zusammengesetzten Säuren unter ähnlichen Verhältnissen auch ganz ähnliche Metamorphosen erfahren. Denn die Zersetzung, welche die Essigsäure durch Erhitzen mit Kalihydrat in Grubengas und Kohlensäure erleidet, ist jener Bildung des Chloroforms und der Kohlensäure durchaus analog. Grubengas und Chloroform sind aber Glieder einer Familie, wie schon daraus hervorgeht, dass wir nach Belieben das eine in das andere verwandeln können.

Wasserstoff im *status nascens* bewirkt in der Trichloressigsäure eine rückwärts gehende Substitution, indem Wasserstoff, je nach den Umständen für ein oder alle drei Chloratome, in die Verbindung eintritt. Die freie Säure löst Zink ohne Wasserstoffgasentbindung auf, wobei sich Chlorzink und, wie zu vermuthen steht, dichloressigsaures Zinkoxyd erzeugen: $HO . (C_2Cl_3)C_2O_3 + 2\,Zn = ZnO . C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}C_2O_3 + ZnCl.$

Es ist anzunehmen, dass, wenn man in einer solchen sauren Lösung der Trichloressigsäure ihr noch mehr Wasserstoff im Entstehungsmomente zuführt, dadurch etwa, dass man sie mit Schwefelsäure versetzt, noch ein zweites Chloratom eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt werde, wobei dann Monochloressigsäure entstehen würde, wenn nicht etwa unter diesen Umständen gleich alle drei Chloratome substituirt werden.

Dieser Fall tritt ein, d. h. Essigsäure wird aus der Trichloressigsäure regenerirt, wenn man die wässerige Lösung derselben oder ihres Kalisalzes mit einem Kaliumamalgam zusammenstellt, welches auf etwa 150 Thln. Quecksilber 1 Thl. Kalium enthält. Die Flüssigkeit erwärmt sich, nimmt stark alkalische Reaction an, und lässt schon nach wenigen Augenblicken einen bedeutenden Gehalt an Chlorkalium erkennen, ohne dass hierbei Wasserstoff frei wird oder ein anderes Gas auftritt. Den Process möge folgende Gleichung erläutern:

$$\underbrace{KO . C_2Cl_3\,C_2O_3}_{\text{Trichloressigsaures Kali}} + 3\,HO + 6\,K = \underbrace{KO . (C_2H_3)C_2O_3}_{\text{Essigsaures Kali}} + 3\,KCl + 3\,KO.$$

Dieselbe Umwandlung der Trichloressigsäure bewirkt der durch

den galvanischen Strom am — Pol auftretende Wasserstoff, wenn man den Strom, erzeugt durch zwei Bunsen'sche Elemente, in eine wässerige Auflösung des Kalisalzes durch zwei amalgamirte Zinkplatten eintreten lässt. Eine Gasentwickelung ist hier weder am — Pol noch am + Pol sichtbar, da einerseits der Wasserstoff zur Hälfte sich mit dem Chlor der Trichloressigsäure zu Salzsäure verbindet, und zur anderen Hälfte in die Zusammensetzung der Säure eintritt, andererseits der Sauerstoff mit dem Zink des + Pols Zinkoxyd bildet, welches in der Flüssigkeit als weisses Pulver suspendirt bleibt.

Die trichloressigsauren Salze sind, wie die essigsauren, sämmtlich in Wasser löslich, und werden am besten durch Neutralisation der freien Säure mittelst der kohlensauren Metalloxyde oder der Oxyde selbst dargestellt. Obwohl die Säure stark saure Eigenschaften hat, und die wasserzersetzenden Metalle löst, so lassen sich doch durch Auflösung dieser Metalle in der concentrirten Säure die betreffenden trichloressigsauren Verbindungen nicht gewinnen, weil die Säure, wie vorhin angeführt, durch den Wasserstoff in Dichloressigsäure verwandelt wird.

Trichloressigsaures Kali, $KO . C_4Cl_3O_3 + HO$, scheidet sich beim freiwilligen Verdampfen der neutralen Salzlösung in feinen, seideartig glänzenden Krystallen aus. Es ist luftbeständig, und zieht nur an feuchter Luft etwas Wasser an. Bei gelindem Erhitzen zerlegt es sich unter schwacher Verpuffung.

Trichloressigsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO . C_4Cl_3O_3 + 5HO$, krystallisirt beim Abdampfen der neutralen Lösung an der Luft oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure in schönen Säulen mit 5 At. Wasser. Dieses Salz fängt bei 80° C. an zu schmelzen, kommt zwischen 110° und 115° C. ins Sieden, wobei sich Chloroform und kohlensaures Ammoniak verflüchtigen, besonders reichlich, wenn die allmälig steigende Temperatur 145° C. erreicht hat, und erstarrt bei 160° C. wieder zu einer festen Masse von gelblichen talkartigen Schuppen. Dieselben haben die Zusammensetzung des neutralen wasserfreien Ammoniumoxydsalzes, sind leicht löslich in Wasser, und geben in Berührung mit Kalilauge sogleich und schon in der Kälte Ammoniak aus. Es ist nicht angegeben, ob die wässerige Lösung dieses Salzes beim Verdunsten wieder die obige Verbindung mit 5 At. Krystallwasser giebt. Dasselbe könnte nämlich auch das Ammoniumoxydsalz einer Doppelverbindung von Trichloracetoxylamid und Trichloressigsäure + Wasser sein, nämlich: $H_4NO . \left\{\begin{matrix}(C_2Cl_3)C_2O_2H_2N \\ C_2Cl_3\,C_2O_3\end{matrix}\right\} + 2HO$. — Ueber 160° C. heraus erhitzt, zerfällt es in Chlorammonium, Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd: $H_4NO . C_4Cl_3O_3 = H_4NCl + C_2O_2 + C_2O_2Cl_2$.

Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt das entwässerte trichloressigsaure Ammoniumoxyd dadurch, dass es ihm die 4 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff in Form von Wasser entzieht, in Trichlormethylcyanür $(C_2Cl_3)C_2N$ (Chloracetonitril, s. d. S. 267). Diese Zersetzung ist dem-

nach ganz analog derjenigen, welche essigsaures Ammoniak durch Phosphorsäure erleidet.

Trichloressigsaures Silberoxyd, $AgO . C_4Cl_3O_3$, durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyd in der verdünnten wässerigen Säure erhalten, krystallisirt beim Abdampfen im luftleeren Raume und bei abgehaltenem Lichte in glänzenden Blättchen oder Körnern. Am Tageslichte schwärzt es sich ungemein rasch unter Zersetzung. Bei gelindem Erhitzen, schon wenn man es auf einem Blatt Papier erwärmt, verpufft es heftig mit Hinterlassung von reinem Chlorsilber. Befeuchtet man es mit Alkohol und zündet diesen an, so erfolgt beim Abbrennen desselben eine vollkommen ruhige Zersetzung.

Trichloressigsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_4Cl_3O_3$, entsteht sowohl durch Destillation einer Mischung von Trichloressigsäure, Holzgeist und Schwefelsäure (Dumas), wie auch durch Zersetzung des Trichloracetoxylchlorids, $(C_2Cl_3)C_2O_2Cl$, mittelst Holzgeist, und wird in beiden Fällen durch Zusatz von Wasser als ölartige Flüssigkeit abgeschieden, die durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification rein zu erhalten ist. Es hat einen angenehmen, pfeffermünzartigen Geruch, ist schwerer als Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Seine Siedetemperatur ist nicht bekannt; sie wird jedoch, da die correspondirende Aethylverbindung bei 164° C. siedet, etwa 145° C. sein.

Das trichloressigsaure Methyloxyd ist isomer mit dem S. 639 besprochenen dreifach gechlorten essigsauren Methyloxyd von Laurent, aber nicht damit identisch (s. a. a. O.). — Durch Behandlung mit trockenem Chlorgas im Sonnenlichte wird es in trichloressigsaures Trichlormethyloxyd verwandelt (s. d. S. 639).

Trichloressigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_4Cl_3O_3$, entsteht genau unter den nämlichen Verhältnissen wie die Methyloxydverbindung, wenn man statt des Holzgeistes Alkohol anwendet. Auf gleiche Weise gereinigt, bildet es ein farbloses, angenehm nach Pfeffermünze riechendes Oel von 1,367 specif. Gewicht, siedet bei 164° C. Seine Dampfdichte ist gleich 6,64 gefunden (ber. 6,616). — Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem S. 643 namhaft gemachten dreifach gechlorten essigsauren Aethyloxyd.

Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Alkohol und trichloressigsaures Kali nebst den weiteren Zersetzungsproducten desselben. — Mit Ammoniak verwandelt es sich in Alkohol und schwerlösliches Trichloracetoxylamid. — Trockenes Chlorgas, durch trichloressigsaures Aethyloxyd im Tageslichte, bei einer allmälig auf 100° C. gesteigerten Temperatur, längere Zeit hindurchgeleitet, verwandelt dasselbe in trichloressigsaures Tetrachloräthyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_4\end{matrix}\right\}O . C_4Cl_3O_3$ (siebenfach gechlorter Essigäther), eine ölartige, mit Wasser nicht misch-

bare Flüssigkeit von 1,692 specif. Gewicht bei 24,5° C. Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte bei 110° C. geht dieses schliesslich in Perchloressigäther über (s. d. S. 645).

Monobromessigsäure.

Monobromacetylsäure; Monobrommethylcarbonsäure. — Perkin und Duppa haben unlängst ein Verfahren aufgefunden, den Wasserstoff im Radical der Essigsäure auch durch Brom zu substituiren. Sie haben die Mono- und Dribromessigsäure dargestellt, wovon besonders die erstere durch die interessante Umwandlung, welche sie durch Ammoniak erfährt, und überhaupt durch die Leichtigkeit, womit sie den Austausch des Bromatoms gegen andere Körper gestattet, von grosser Wichtigkeit für die theoretische organische Chemie geworden ist.

Zusammensetzung der Monobromessigsäure: $HO . C_4 (H_2 Br) O_3$ $= HO . \left(C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Br \end{Bmatrix}\right) C_2 O_3$. — Das Hydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirt in Rhomboëdern, zerfliesst ungemein an der Luft, und ist wie im Wasser so auch in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Es schmilzt bei 100° C., siedet bei 208° C. und zieht auf der Hand sogleich sehr starke Blasen. Die verdünnte Säure wirkt eben so, aber die Blasen erscheinen erst nach mehreren Stunden.

Die Darstellung dieser Säure gelingt auf folgende Weise: Eine Mischung von krystallisirter Essigsäure und Brom zu gleichen Aequivalenten wird in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, und in einem Oelbade bis auf 150° C. erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, lässt man das Oelbad langsam erkalten. Die Mischung ist dann gewöhnlich fast ganz farblos, zuweilen etwas bräunlich gefärbt. Diese Entfärbung erfolgt im Augenblicke, wo das Thermometer die Temperatur von ohngefähr 146° C. anzeigt. Es ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht über 150° C. steigt, denn bei 155° C. erfolgt sehr leicht eine heftige Explosion, hauptsächlich bewirkt durch eine weitere Zersetzung der Monobromessigsäure. Ihre Bildung geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{HO . (C_2 H_3) C_2 O_3}_{\text{Essigsäure}} + 2 Br = \underbrace{HO . \left(C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Br \end{Bmatrix}\right) C_2 O_3}_{\text{Monobromessigsäure}} + HBr.$$

Es treten demnach 1 At. Essigsäure und 2 At. Brom in Wechselwirkung. Nach obiger Vorschrift sollen gleiche Atome von beiden angewandt werden, also noch einmal so viel Essigsäure, wie eigentlich erforderlich ist, und zwar deshalb, damit von diesem zweiten Atom Essigsäure der erzeugte Bromwasserstoff absorbirt wird, und so einen geringeren Druck auf die Gefässwände ausübt.

Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entweicht Bromwasserstoff in Strömen. Der flüssige Inhalt wird dann in einer mit Vorlage ver-

sehenen Retorte erhitzt, wobei zugleich für Condensation der dabei noch in Menge entweichenden Bromwasserstoffsäure Sorge getragen werden muss. Die Destillation wird unterbrochen, wenn die Temperatur der siedenden Flüssigkeit 200° C. erreicht hat. Diese besteht dann aus Mono- und Dibromessigsäure, die noch etwas Bromwasserstoff aufgelöst enthalten. Sie erstarrt beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse. Aus dem Destillat kann man durch Rectification noch etwas Bromessigsäure gewinnen, die man der ersteren hinzufügt; was übergeht, wird mit Brom versetzt, und zur Darstellung einer neuen Quantität jener Säure auf dem angegebenen Wege benutzt.

Aus jener fest gewordenen Mischung der beiden Bromessigsäuren wird zunächst die Bromwasserstoffsäure dadurch ausgetrieben, dass man auf 130° C. erhitzt, und während dem so lange trockene Kohlensäure hindurchleitet, bis das austretende Gas in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd keine Fällung von Bromsilber mehr bewirkt. Zur weiteren Trennung der zurückbleibenden Brom- und Dibromessigsäure verwandelt man sie in Bleisalze, indem man das Gemenge mit dem zehnfachen Volumen Wasser und überschüssigem kohlensauren Bleioxyd versetzt. Die Lösung der Bleisalze wird kochend heiss filtrirt, und mehrere Stunden zur Krystallisation hingestellt. Das in kaltem Wasser schwer lösliche monobromessigsaure Bleioxyd scheidet sich während dem als krystallinischer Niederschlag aus, das dibromessigsaure Salz bleibt in Lösung. Man bringt die Krystallmasse auf ein Filter und wäscht sie auf demselben mit etwas kaltem Wasser ab. Das so gereinigte monobromessigsaure Bleioxyd wird dann in viel Wasser suspendirt, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt, bis die Säure beim Erkalten krystallisirt.

Die Monobromessigsäure erleidet, wenn man sie in einer hermetisch verschlossenen Röhre stark erhitzt, eine ungewöhnliche Zersetzung, nämlich in Dibromessigsäure, Kohlenoxyd, Bromwasserstoff, Grubengas und Wasser, etwa nach folgender Gleichung:

$$3(\underbrace{HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right\}C_2O_3}_{\text{Monobromessigsäure}}) = \underbrace{HO.C_2\left\{\begin{matrix}H\\Br_2\end{matrix}\right\}C_2O_3}_{\text{Dibromessigsäure}} + 3\,C_2O_2 + C_2H_4 + HBr + 2HO.$$

Diese Zersetzung erklärt die Beobachtung, dass die Monobromessigsäure bei jeder Destillation etwas Bromwasserstoff ausgiebt.

Eine andere sehr bemerkenswerthe Veränderung erfährt die Monobromessigsäure beim Erhitzen mit Ammoniak, mit welchem sie sich in Bromammonium und Amidoessigsäure (Glycocoll) umwandelt:

$$\underbrace{HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right)C_2O_3\right.}_{\text{Bromessigsäure}} + 2H_3N = \underbrace{HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right)C_2O_3\right.}_{\text{Amidoessigsäure}} + H_4NBr.$$

Die monobromessigsauren Salze sind zum grössten Theile in Wasser löslich und krystallisiren; viele derselben sind aber zugleich sehr leicht zersetzbar.

Das Kalisalz erhält man durch Neutralisation einer Lösung von kohlensaurem Kali mit wässeriger Monobromessigsäure und Eindampfen der Lösung im Wasserbade bis zur Krystallisation. Es ist auch in Alkohol leicht löslich. — Das Natronsalz ist dem vorigen sehr ähnlich, aber in Alkohol fast unlöslich. — Das Ammoniaksalz ist äusserst leicht löslich in Wasser, beinahe unkrystallisirbar, beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Bromammonium und Amidoessigsäure (Glycocoll). — Das Barytsalz krystallisirt schwierig mit Krystallwasser in sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Alkohol ziemlich löslich. — Das Kalksalz ist schwer krystallisirt zu erhalten, äussert leicht löslich in Wasser. — Das Kupfersalz ist grün, krystallinisch, und sehr löslich in Wasser. Seine wässerige Lösung scheint beim Kochen zersetzt zu werden, und nimmt eine hellere Farbe an. Nach mehrtägigem Stehen setzen sich daraus nadelförmige Krystalle und kleine malachitgrüne Büschel von grosser Schönheit ab, wie es scheint, mit bedeutendem Gehalt an Krystallwasser.

Bromessigsaures Bleioxyd, $PbO \cdot C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix}\right\} O_3$, krystallisirt in Nadeln, ist schwer löslich in kaltem, mässig in heissem Wasser löslich. Man erhält es durch Neutralisation von verdünnter Bromessigsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, und Erkaltenlassen der heiss filtrirten Lösung, oder durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Bromessigsäure, Waschen des Niederschlages auf dem Filter mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser.

Bromessigsaures Silberoxyd, $AgO \cdot C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix}\right\} O_3$, scheidet sich beim Vermischen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit wässeriger Bromessigsäure als schön krystallinischer Niederschlag aus. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist ein sehr unbeständiges Salz; beim Kochen mit Wasser erleidet es eine höchst interessante Zersetzung, nämlich in Bromsilber und Oxyessigsäure (s. d. unten):

$$\underbrace{AgO \cdot \left(C_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix}\right.\right) C_2 O_3}_{\text{bromessigsaures Silberoxyd}} + 2HO = \underbrace{HO \cdot \left(C_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right) C_2 O_3}_{\text{Oxyessigsäure}} + AgBr.$$

Im feuchten Zustande wird es vom Licht sehr rasch verändert. Das trockene Salz wird durch Erhitzen auf etwa 90° C. unter schwacher Explosion zersetzt.

Bromessigsaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix}\right\} O_3$, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, dabei aber Nase und Augen im hohen Grade angreifend. Es ist schwerer als

Wasser, siedet bei etwa 144° C. und erleidet dabei eine partielle Zersetzung. Ammoniak wirkt energisch darauf ein. Man erhält diesen Aether durch einstündiges Erhitzen einer Mischung von Methyloxydhydrat und Bromessigsäure in einem hermetisch verschlossenen Glasrohre auf 100° C. Das Product wird mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Bromessigsaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix}\right\} O_3$, auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung mittelst Aethyloxydhydrat erhalten, ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes Liquidum, welches bei 159°C. ebenfalls unter partieller Zersetzung siedet, und ebenso wie die Methylverbindung Augen und Nase reizt. Ammoniak wirkt energisch darauf ein.

Bromessigsaures Amyloxyd, $C_{10} H_{11} O . C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix}\right\} O_3$, entsteht, wenn man Amyloxydhydrat mit überschüssiger Bromessigsäure erhitzt; das Product wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Es ist eine ölige Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Lufttemperatur von angenehmem Geruch, aber erwärmt wirkt es auf Nase und Augen sehr reizend. Es siedet bei 207° C. unter theilweiser Zersetzung. Von Ammoniak wird es in der Kälte nur langsam angegriffen.

Dibromessigsäure.

Dibromacetylsäure; Dibrommethylcarbonsäure. —

Zusammensetzung: $HO . C_4(HBr_2) O_3 = HO . \left(C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ Br_2 \end{matrix}\right.\right) C_2 O_3$. — Sie ist eine bei 240° C. unter partieller Zersetzung und Ausgabe von Bromwasserstoff siedende Flüssigkeit von bedeutendem specifischen Gewicht. Sie entsteht beim Erhitzen einer Mischung von Essigsäure und Brom im Lichte; in geringer Menge auch, wie schon oben angeführt, beim Erhitzen von Monobromessigsäure.

Ihre Salze sind meist unkrystallisirbar. Das Barytsalz stellt nach dem Eindampfen eine gummiartige, zerfliessliche Masse dar. — Auch das Bleisalz krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer stark das Licht brechenden, durchsichtigen Substanz ein, welche leicht Feuchtigkeit anzieht, und alsdann undurchsichtig wird. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser.

Dibromessigsaures Silberoxyd, $AgO . C_4 \left\{\begin{matrix} H \\ Br_2 \end{matrix}\right\} O_3$, fällt beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit verdünnter Dibromessigsäure krystallinisch nieder. Es zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in Bromsilber und eine nicht weiter untersuchte, lösliche Säure, vielleicht Oxybromessigsäure: $HO . \left(C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ Br \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right) C_2 O_3$.

Dibromessigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H\\Br_2\end{matrix}\right\}O_3$, erhält man als farblose, in Wasser untersinkende, Augen und Nase heftig reizende Flüssigkeit, wenn man Aethyloxydhydrat mit Dibromessigsäure in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 100° C. erhitzt, das Product mit Wasser wäscht, und das darin Unlösliche über Chlorcalcium trocknet.

Amidoessigsäure.

Amidomethylcarbonsäure, Glycocoll, Glycin, Leimzucker, Leimsüss. — Die Amidoessigsäure ist im Jahre 1820 von Braconnot entdeckt, und zwar als Zersetzungsproduct des thierischen Leims mit Schwefelsäure erhalten. Sie wurde wegen ihres süssen Geschmackes von ihm Leimzucker genannt. Später, im Jahre 1846, machte Dessaignes die wichtige Entdeckung, dass die Hippursäure beim Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure und jenen Leimzucker zerfällt, welchem dann Horsford den Namen Glycocoll gab. Ferner beobachtete Strecker im Jahre 1848, dass die in der Ochsengalle vorkommende Cholsäure sich beim Erhitzen mit Säuren oder auch mit starken Basen in Cholalsäure und Glycocoll spaltet.

Die Zusammensetzung dieses interessanten Körpers hat man Horsford durch zahlreiche Analysen, namentlich auch seiner mannigfachen Verbindungen, festgestellt, und gefunden, dass sie, wie schon vor ihm Gerhardt vermuthete, durch die Formel $C_4H_5NO_4$ auszudrücken ist. Seitdem sind über seine chemische Constitution verschiedene Hypothesen aufgestellt; er ist als die Nitroverbindung des Aethylradicals betrachtet worden, womit indessen die Beobachtung nicht in Einklang zu bringen war, dass er ein durch Basen vertretbares Wasseratom enthält und dass also die Verbindung im wasserfreien Zustande nach der Formel $C_4H_4NO_3$ zusammengesetzt ist. Laurent hat ihn als die Amidsäure der später wirklich entdeckten Glycolsäure, $HO \cdot C_4H_3O_5$, angesprochen. Gerhardt, und mit ihm viele andere Chemiker, rechnete ihn zu der Classe der Ammoniake und betrachtete ihn als Ammoniak, worin 1 At. Wasserstoff durch das sauerstoffhaltige Radical $C_4H_3O_4$ vertreten ist, nämlich Glycocoll $= \left\{\begin{matrix}C_4H_3O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Die auffallende Aehnlichkeit, welche das Glycocoll in seinem chemischen Verhalten mit der Amidobenzoësäure zeigt, hat in den letzten Jahren schon vielfach die Vermuthung angeregt, dass beide eine analoge Zusammensetzung haben möchten, und dass, wie die Amidobenzoësäure aus der Benzoësäure durch Substitution von 1 At. Wasserstoff im Radical derselben durch 1 At. Amid entstanden ist, so auch das Glycocoll ein Abkömmling der Essigsäure sei, von der es sich eben nur dadurch unterscheidet, dass es 1 At. Amid an der Stelle von 1 At. Wasserstoff im Acetoxylradical enthält.

$$\underbrace{HO . (C_{12}H_5)C_2O_3}_{\text{Benzoësäure}} \qquad \underbrace{HO . \left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Amidobenzoësäure}}$$

$$\underbrace{HO . (C_2H_3)C_2O_3}_{\text{Essigsäure}} \qquad \underbrace{HO . \left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Amidoessigsäure (Glycocoll).}}$$

Solche Amidosäuren werden aus den ursprünglichen Säuren gewöhnlich leicht auf die Weise erhalten, dass man sie durch Behandlung mit Salpetersäure oder einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure zuerst in eine Nitrosäure verwandelt, und diese dann mittelst Schwefelammonium oder anderer passender Reductionsmittel in die Amidosäure überführt (vergl. Amidobenzoësäure). Man durfte erwarten, dass wenn das Glycocoll wirklich Amidoessigsäure ist, letztere aus der Nitroessigsäure durch Reduction mittelst Schwefelammonium hervorgehen würde. In dieser Absicht haben in den letzten Jahren viele Chemiker versucht, zunächst die Essigsäure in Nitroessigsäure umzuwandeln, aber ohne Erfolg. Es ist bislang noch kein Weg aufgefunden, in der Essigsäure 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Untersalpetersäure zu substituiren.

Perkin und Duppa haben nun, wie S. 659 angeführt, in der Monobromessigsäure eine Substanz entdeckt, welche den Uebergang der Essigsäure in Amidoessigsäure vermittelt, indem sie sich nämlich durch Erhitzen mit Ammoniak in Bromammonium und Amidoessigsäure verwandelt. Durch diese Entdeckung ist ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit der mehrfach gehegten und zuerst von Cahours ausgesprochenen Vermuthung geliefert, dass das Glycocoll ein Abkömmling der Essigsäure, dass es wirklich Amidoessigsäure ist. Ich werde letzteren Namen als den rationellen fernerhin beibehalten.

Dass die der Amidoessigsäure homologen, und in ihrem chemischen Verhalten durchaus ähnlichen Verbindungen, das Alanin, $C_6H_7NO_4$, und das Leucin, $C_{12}H_{13}NO_4$, eine gleiche rationelle Zusammensetzung haben, bedarf kaum noch einer experimentellen Bestätigung. Wir haben das Alanin als Amidopropionsäure, $HO.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3$, und das Leucin als Amidocapronsäure, $HO.\left(C_{10}\begin{Bmatrix}H_{10}\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3$, anzusehen.

Mit der Amidoessigsäure, $HO.\left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3$, isomer sind fünf andere, bis jetzt freilich zum Theil noch hypothetische, oder wenigstens noch nicht dargestellte Verbindungen, die aber alle sicher existiren. Die eine ist das schon erwähnte Aethylnitrür; die zweite das salpetrigsaure Aethyloxyd, die dritte die Methylamidcarbonsäure, $HO.\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\Big\}N\right)C_2O_3$, deren Methylammoniumoxydsalz man durch Vereinigung von wasserfreier

Kohlensäure mit trockenem Methylamin gewinnt (Wurtz); die vierte ist das Amid der Oxyessigsäure, das Oxyacetoxylamid, $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, H_2N$; die fünfte ist das Seite 255 beschriebene carbaminsaure Methyloxyd, $C_2H_3O\,.\left\{\begin{matrix}CO, H_2N\\CO_2\end{matrix}\right.$ oder $C_2H_3O\,.\,(C_2O_2)\left\{\begin{matrix}H_2N\\O\end{matrix}\right.$ (amidocarbonsaures Methyloxyd):

$$HO\,.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2$$ Amidoessigsäure (Glycocoll),

$$(C_4H_5)\,NO_4$$ Aethylnitrür,

$$C_4H_5O\,.\,NO_3$$ salpetrigsaures Aethyloxyd,

$$HO\,.\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N\right)C_2O_3$$ Methylamidcarbonsäure,

$$.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, H_2N$$ Oxyacetoxylamid (Glycolamid),

$$C_2H_3O\,.\,(C_2O_2)\left\{\begin{matrix}H_2N\\O\end{matrix}\right.$$ Amidocarbonsaures Methyloxyd.

Die Amidoessigsäure ist ein fester, krystallisirender Körper, ohne Geruch, aber von süssem, jedoch weniger intensivem Geschmack als Rohrzucker, in 4,3 Thln. kalten Wassers löslich, in Aether und absolutem Alkohol beinahe ganz unlöslich, in gewöhnlichem heissen Weingeist ziemlich löslich. Sie setzt sich aus den concentrirten Lösungen bei freiwilliger Verdunstung in farblosen, harten, zwischen den Zähnen knirschenden Krystallen ab, die dem monoklinometrischen System angehören; dieselben sind luftbeständig und verlieren selbst bei 150°C. nichts an Gewicht. Sie ist nicht flüchtig, beim Erhitzen auf 170°C. bräunt sie sich und schmilzt, bei 190°C. tritt theilweise Verkohlung ein. Sie reagirt sehr schwach sauer (Dessaignes) und vereinigt sich sowohl mit Basen, wie auch mit Säuren, und sogar mit Salzen, zu meist krystallisirenden Verbindungen.

Man stellt die Amidoessigsäure am leichtesten und reinsten aus der Hippursäure dar. Letztere Säure, welche später beschrieben werden soll, ist Benzoësäure, in deren Radical 1 At. Wasserstoff durch Amidoacetoxyl vertreten ist:

$$HO\,.\,(C_{12}H_5)\,C_2O_3$$ Benzoësäure.

$$HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$$ Hippursäure.

Wie einerseits die Benzoësäure im Thierkörper durch Aufnahme

jenes amidirten Acetoxylradicals zu Hippursäure wird, und sich als solche hernach im Harn findet, so lässt sich rückwärts die Hippursäure leicht wieder in Benzoësäure und Amidoessigsäure verwandeln, und zwar geschieht dies ganz einfach durch Aufnahme von 2 At. Wasser bei anhaltendem Kochen mit wässerigen starken Mineralsäuren:

$$\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Hippursäure}} + 2HO = \underbrace{HO.(C_{12}H_5)C_2O_3}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Amidoessigsäure.}}$$

Man erwärmt nach Horsford am besten 3 bis 4 Unzen Hippursäure in einem 1 Liter fassenden Kolben mit 16 Unzen starker Salzsäure, bis Lösung erfolgt ist, und kocht dann noch ungefähr eine halbe Stunde lang. Auf Zusatz von Wasser zu der heissen Lösung scheidet sich sogleich ein Theil der gebildeten Benzoësäure in öligen Tropfen auf dem Boden ab, die dann beim Erkalten zu einer seideartig krystallisirten Masse gestehen. Die erzeugte Amidoessigsäure bleibt in dem sauren Wasser gelöst. Nach dem völligen Erkalten wird der ganze Inhalt des Kolbens auf ein Filter gebracht, und so lange mit Wasser ausgewaschen, als das Filtrat noch sauer schmeckt. Man dampft dieses im Wasserbade bis beinahe zur Trockne ein, und verjagt so zugleich den grössten Theil der Salzsäure und der noch beigemengten Benzoësäure. Man wiederholt dies Eindampfen zur Trockne, nachdem man den Rückstand jedesmal wieder mit Wasser versetzt hat, noch einige Male, und behält dann zuletzt die Verbindung von Amidoessigsäure und Salzsäure rein zurück. — Um hieraus die Amidoessigsäure abzuscheiden, versetzt man jene Verbindung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, und fügt alsdann der Lösung absoluten Alkohol hinzu. Hierdurch fällt die Amidoessigsäure, welche mit dem Ammoniak sich nicht verbindet, in kleinen weissen Kryställchen nieder. Man lässt das Ganze noch eine Zeitlang stehen, um eine möglichst vollständige Ausscheidung zu erzielen, bringt alsdann den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn so lange mit absolutem Alkohol, als das Ablaufende noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird.

Aus Leim bereitet man die Amidoessigsäure auf folgende Weise: 1 Thl. gepulverter Tischlerleim wird mit 2 Thln. Schwefelsäure übergossen, und das Gemenge 24 Stunden sich selbst überlassen, darauf mit 8 Thln. Wasser verdünnt, und das Ganze unter Ersetzung des verdampfenden Wassers fünf Stunden im Sieden erhalten. Die hernach noch weiter verdünnte Mischung wird mit Kreide neutralisirt, und das Filtrat zur Syrupconsistenz abgedampft. Nach längerem Stehen krystallisirt die Amidoessigsäure aus. Die Krystalle werden auf dem Filter mit schwachem Weingeist abgewaschen, und dann aus heissem wässerigen Alkohol wiederholt umkrystallisirt, um die Amidoessigsäure von der noch beigemengten Amidocapronsäure (Leucin) zu trennen, welche in verdünntem Alkohol viel leichter löslich ist, als jene.

Nach Mulder lässt sich die Amidoessigsäure aus dem Leim auch durch Kochen mit Kalilauge bereiten, welches so lange fortzusetzen ist, als noch Ammoniak entbunden wird. Man neutralisirt alsdann mit verdünnter Schwefelsäure, dampft stark ein, und zieht den Rückstand mit Weingeist aus, welcher mit Zurücklassung des schwefelsauren Kalis die Amidoessigsäure nebst wenig Amidocapronsäure auflöst. Diese Darstellung ist im Ganzen einfacher, als die vorher beschriebene; sie hat ausserdem noch den Vorzug, dass dabei nur sehr wenig Amidocapronsäure gebildet wird, doch enthalten beide Producte unorganische Stoffe beigemengt, von denen sie sich schwer vollständig befreien lassen.

Verwandlungen der Amidoessigsäure. Wie schon erwähnt, wird die Amidoessigsäure beim Erhitzen über 170° C. zerstört. — Mit Schwefelsäure verbindet sie sich direct zu Schwefelsäure-Amidoessigsäure. Wenn man aber die Lösung der Amidoessigsäure in überschüssiger Schwefelsäure mehrere Stunden lang gelinde erhitzt, und dabei das verdampfende Wasser immer wieder erneuert, alsdann die freie Schwefelsäure zum grössten Theile mit Bleioxyd, die letzten Antheile aber genau mit Barytwasser ausfällt, so erhält man durch Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit erst in der Wärme, zuletzt über Schwefelsäure rhombische Prismen von grosser Schönheit (Horsford). Dieselben lösen sich schwierig in kaltem Wasser, und sind in Aether und Alkohol vollkommen unlöslich; sie entwickeln mit Kali Ammoniak. Ihre concentrirte wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum einen in Salzsäure löslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd eine in Salpetersäure kaum lösliche Fällung; die Zusammensetzung dieser schwefelhaltigen Verbindung bleibt noch zu ermitteln. Horsford fand darin 14,8 Proc. Kohlenstoff, 5,8 Proc. Wasserstoff und 15,3 Proc. Stickstoff. Sie könnte möglicherweise essigschwefelsaures Ammoniumoxyd sein.

Salpetersäure löst die Amidoessigsäure auf und vereinigt sich damit zu einer krystallisirenden Verbindung. Bei lange fortgesetztem Kochen jener Lösung erfolgt Oxydation der Amidoessigsäure, und es entsteht eine Säure, deren schwer lösliches Barytsalz Horsford nach der Formel $2\,BaO\,.\,C_6H_6O_{12}$ zusammengesetzt fand. Dasselbe ist vielleicht

dioxyessigsaurer Baryt, $BaO\,.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$, oder ein Doppelsalz von

oxyessigsaurem und dioxyessigsaurem Baryt. Die nämliche Oxydation bewirken Salzsäure und chlorsaures Kali, übermangansaures Kali und auch Chlor, wenn es unter Mitwirkung des Sonnenlichtes und unter Erwärmen anhaltend (etwa 3 Tage lang) durch eine concentrirte Auflösung der Amidoessigsäure geleitet wird. — Mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder Bleisuperoxyd erwärmt, zerlegt sie sich unter Aufnahme von 4 At. Sauerstoff in Blausäure, Wasser und Kohlensäure, die unter Aufbrausen entweicht.

Salpetrige Säure verwandelt die Amidoessigsäure unter Freiwerden von Stickstoff in Oxyessigsäure (Glycolsäure):

$$\underbrace{HO \,.\, \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Amidoessigsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO \,.\, \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Oxyessigsäure}} + 2N + HO.$$

Concentrirte Kalilauge, mit Amidoessigsäure erhitzt, macht Ammoniak daraus frei, und die Flüssigkeit nimmt eine prächtig feuerrothe Farbe an, welche indess bei fortgesetztem Erwärmen wieder verschwindet; die fest gewordene alkalische Masse enthält nachher Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure. Dieselbe schöne Farbe erscheint beim Erhitzen mit Barythydrat oder Bleioxyd. — Verdünnte Kalilauge oder Barytwasser entbinden selbst beim Kochen kein Ammoniak aus der Amidoessigsäure.

Verbindungen der Amidoessigsäure. Es ist schon oben erwähnt, dass die Amidoessigsäure nur schwach sauer reagirt. Die Essigsäure hat durch den Eintritt von 1 At. Amid an die Stelle eines Atoms Wasserstoff ihre sauren Eigenschaften fast ganz eingebüsst, ohne aber damit einen stark basischen Charakter anzunehmen.

Die Amidoessigsäure, sowie die homologe Amidopropionsäure und Amidocapronsäure, ferner die gleich constituirte Amidobenzoësäure und vielleicht alle ähnlichen Säuren von analoger Zusammensetzung, sind den Basen gegenüber Säuren, den Säuren gegenüber Basen; sie nehmen also unter den verwandten Körpern eine ähnliche Stellung ein, wie das Wasser unter den Metalloxyden, und theilen mit diesem sogar auch die Fähigkeit, sich mit neutralen Salzen zu meist krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen.

Die Amidoessigsäure treibt aus dem essigsauren Kupferoxyd beim Kochen die Essigsäure aus, und nimmt auch aus dem kohlensauren Kalk beim längeren Kochen eine ziemliche Menge Kalk auf (Dessaignes).

Amidoessigsaures Kali erhält man in langen feinen Nadeln krystallisirt, wenn man die Säure in verdünnter Kalilauge auflöst und die Lösung im Wasserbade zur Syrupconsistenz abdampft. Man muss die Krystalle rasch mit warmem Alkohol abwaschen, da sie an der Luft schnell zerfliessen. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch.

Amidoessigsaurer Baryt. Beim Zusammenreiben von Amidoessigsäure und fein gepulvertem Barythydrat wird die Masse augenblicklich halbflüssig; nach Zusatz von Wasser und längerem Stehen der Lösung scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus.

Amidoessigsaures Zinkoxyd, $ZnO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO$, scheidet sich aus der heiss bereiteten wässerigen Lösung von Zinkoxyd in der Säure, beim Erkalten in blätterigen, seideglänzenden Krystallen ab.

Amidoessigsaures Cadmiumoxyd, $CdO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO$, ist dem Zinksalz ganz ähnlich.

Amidoessigsaures Bleioxyd, $PbO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO$, erhält man durch Auflösen von Bleioxyd in einer kochenden wässerigen Lösung von Amidoessigsäure und nachherigen Zusatz von absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Nach wenigen Stunden beginnt sich das gebildete Salz sich in prismatischen, dem Cyanquecksilber gleichenden Krystallen auszusondern, die noch mehrere Tage hindurch fortfahren zu wachsen, besonders bei allmäligem, erneutem Zusatz von absolutem Alkohol. Es verliert beim Erhitzen bis auf 120°C. sein Krystallwasser.

Amidoessigsaures Kupferoxyd, $CuO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO$, entsteht beim Zusammenbringen der wässerigen Lösungen der Amidoessigsäure, schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, und fällt bei nachherigem Zusatz von Alkohol krystallinisch nieder. — Die Amidoessigsäure verhindert, selbst in geringer Menge, die Fällung der Kupfersalze durch Kalilauge. — Man erhält jenes Kupfersalz auch durch Auflösen von Kupferoxyd in einer kochenden Lösung von Amidoessigsäure. Die heiss filtrirte, concentrirte, schön azurblaue Flüssigkeit füllt sich beim Erkalten mit feinen prächtig blauen Nadeln, die obige Zusammensetzung haben. Aus der davon getrennten Mutterlauge lässt sich das noch darin aufgelöste Salz vollständig durch absoluten Alkohol ausfällen. Bei 100°C. verliert es sein Krystallwasser und färbt sich grün, zuletzt violett.

Amidoessigsaures Silberoxyd, $AgO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3$, durch Auflösen von Silberoxyd in warmer Amidoessigsäure erhalten, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol in warzigen, am Licht sich schwärzenden Krystallen ab.

Amidoessigsaures Quecksilberoxyd, $HgO . C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO$ scheidet sich beim Erkalten der Lösung, die man durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine schwach erwärmte Auflösung der Amidoessigsäure erhält, in kleinen zusammengewachsenen Krystallen aus, welche beim Trocknen undurchsichtig werden. Wird die Salzlösung zum Sieden erhitzt, so erfolgt Zersetzung unter Reduction von Quecksilber, Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von ameisensaurem Ammoniak neben noch anderen Producten.

Schwefelsäure-Amidobenzoësäure. Schwefelsäure und Amidoessigsäure vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen.

Die Verbindung $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 \,.\, SO_3$ bildet sich, wenn man Amidoessigsäure in warmem Weingeist löst, und nach dem Abkühlen tropfen-

eise Schwefelsäure hinzufügt. Sie scheidet sich nach ein oder zwei igen in schönen langen, dünnen Prismen mit gerader Endfläche oder in innen, schön glänzenden Tafeln ab. Sie ist in Wasser und warmem eingeist löslich, in absolutem Alkohol und Aether vollkommen unlösh, luftbeständig, schmeckt und reagirt sauer.

Mit 1 At. Krystallwasser hat Horsford die Verbindung einmal schönen kurzen Prismen erhalten, als er die obige Lösung der midoessigsäure in Schwefelsäure zum Kochen erhitzte und dann erkaln liess.

Die Verbindung $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . SO_3\right) + HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + 4\,HO$

itsteht nach Horsford, wenn man zu einer Lösung von Amidoessigure in verdünntem Alkohol Schwefelsäure im Ueberschuss hinzufügt; scheidet sich dann nach einiger Zeit in langen, rechtwinkligen Prisen ab, die sauer reagiren und an der Luft sich unverändert erhalten.

Ausserdem hat Horsford bei dem Versuch, die obige einmal darstellte Verbindung gleicher Atome Amidoessigsäure und Schwefelsäure it 1 At. Wasser wieder zu gewinnen, noch folgende Verbindungen erilten: $3\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3\right) . 2\,SO_3 + HO$ oder $2\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . SO_3\right)$ -$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3$, und $2\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3.SO_3\right) + HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + 3\,HO$,

ie sich also von der obigen nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden, nd dann auch die Verbindung:

$$C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . SO_3 + HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO.$$

Salpetersäure-Amidoessigsäure: $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . NO_5 + 2\,HO.$

urch Auflösen von Amidoessigsäure in Salpetersäure und Stehenlassen r Flüssigkeit über Schwefelsäure erhält man die Verbindung bald in rossen Tafeln, welche dem monoklinometrischen System angehören, ld in Nadeln krystallisirt, letztere besonders dann, wenn die Lösung wärmt worden war. Die Krystalle halten sich an der Luft unveränrt, schmecken und reagiren sauer. Man kann sie auch unmittelbar s der Hippursäure gewinnen, nämlich durch längeres Kochen derlben mit mässig verdünnter Salpetersäure, wobei man im Uebrigen anz so verfährt, wie bei Darstellung der Amidoessigsäure angegeben t. Diese Substanz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich, e löst Basen auf und vereinigt sich damit zu eigenthümlichen Salzen, e man als Verbindungen der Amidoessigsäure mit neutralem salpeteruren Salz betrachten kann.

Die Verbindung $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . NO_5 + HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + 2\,HO$

rhielt Dessaignes durch Auflösen von 2 Aeq Amidoessigsäure in

1 Aeq. verdünnter Salpetersäure und Abdampfen bis zur Syrupconsistenz. Die rückständige dickliche Flüssigkeit verwandelt sich dann langsam in eine dem salpetersauren Harnstoff sehr ähnliche Krystallmasse von obiger Zusammensetzung.

Chlorwasserstoff-Amidoessigsäure, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3.HCl + ...$ bildet sich beim Kochen von Hippursäure mit Salzsäure neben Benzoësäure. Wenn nach dem völligen Erkalten die von der Benzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz abgedampft wird, so füllt sich während des Erkaltens die ganze Flüssigkeit mit langen, flachen, vollkommen durchsichtigen und glänzenden Prismen von obiger Zusammensetzung. Durch Waschen der von der Mutterlauge befreiten Krystalle mit Alkohol erhält man sie vollkommen rein. Durch weiteres Eindampfen dieser Mutterlauge erhält man noch mehr davon. — Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol, sie schmeckt sauer, zieht aus der Luft allmälig Feuchtigkeit an und zerfliesst.

Die Verbindung $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . HCl + HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3$ entsteht, wenn man eine kalt bereitete concentrirte Auflösung von Amidoessigsäure in Wasser mit Salzsäure versetzt und dann Alkohol hinzufügt, bis die Lösung schwach getrübt wird. Sie scheidet sich dann nach einiger Zeit in durchsichtigen, sehr regelmässigen, rhombischen Prismen mit Winkeln von 87° und 93° aus, besonders wenn man von Zeit zu Zeit tropfenweise Alkohol hinzufügt. Die Krystalle zerfliessen nicht an der Luft, röthen Lackmus, und haben einen angenehm sauren, zugleich süssen Geschmack.

Wie es scheint, verbinden sich die Amidosäure, Salzsäure und Wasser in mannigfachen Verhältnissen. So erhielt Horsford durch Auflösen von Amidoessigsäure in Salzsäure in unbestimmten, wahrscheinlich jedesmal verschiedenen Verhältnissen folgende drei Verbindungen:

1) $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . HCl + HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO,$

2) $2\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . HCl\right) + HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO,$

und 3) letztere ohne das eine Wasseratom.

Essigsäure-Amidoessigsäure, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . C_4H_3O_3 + 3HO$ erhält man durch Auflösen von Amidoessigsäure in Essigsäure und tropfenweises Hinzufügen von Alkohol bis zur beginnenden Trübung, worauf sich die Verbindung alsbald in Krystallen abscheidet. Durch Vermischen mit einem Uebermaass von Alkohol bekommt man sie sogleich als krystallinischen Niederschlag gefällt.

Oxalsäure-Amidoessigsäure, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . C_2O_3 + HO$, bes-

direct aus der Hippursäure bereitet werden, indem man diese durch Kochen mit Oxalsäure zersetzt. Eine wässerige Lösung von Amidoessigsäure in überschüssiger Oxalsäure setzt, nach Zusatz von Alkohol bis zur milchigen Trübung, jene Verbindung allmälig in sehr schönen, grossen Krystallen ab.

Schwefelsäure-Amidoessigsäure mit schwefelsaurer Kali-Amidoessigsäure, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 . SO_3 + KO . SO_3, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3$, krystallisirt in durchscheinenden Prismen, wenn man eine wässerige Lösung von Amidoessigsäure zu einer Lösung von saurem schwefelsauren Kali hinzufügt und die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt.

Amidoessigsäure mit salpetersaurem Kali, $KO . NO_5, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3$, erhält man durch Neutralisation von Salpetersäure-Amidoessigsäure mit Kalilauge und Eindampfen, oder durch Zusatz von Alkohol zu einer Mischung der wässerigen Lösungen von Amidoessigsäure und Salpeter, in Nadeln krystallisirt, von salpeterartigem, dann schwach süssem Geschmack.

Amidoessigsäure mit Chlorkalium, $KCl, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3$, krystallisirt in sehr feinen, an der Luft schnell feucht werdenden Nadeln, wenn man die gemischten wässerigen Lösungen ihrer Bestandtheile über Schwefelsäure verdunsten lässt. — Die entsprechende Natriumverbindung krystallisirt auf Zusatz von absolutem Alkohol zur wässerigen Lösung.

Amidoessigsäure mit Chlorbaryum: $BaCl, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + 2HO$. Aus der Auflösung äquivalenter Mengen jener Bestandtheile in der geringsten Menge heissen Wassers scheidet sich die Verbindung beim langsamen Erkalten in Gruppen von schönen prismatischen Krystallen aus. Durch Zusatz von Alkohol erhält man sie in dünnen platten Nadeln krystallisirt. Sie schmeckt bitter, reagirt neutral, und verändert sich nicht an der Luft.

Amidoessigsäure mit salpetersaurem Kalk erhält man durch Sättigen von Salpetersäure-Amidoessigsäure mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen der Lösung, in luftbeständigen, in Weingeist löslichen Nadeln, die, auf glühende Kohlen geworfen, erst in ihrem Krystallwasser schmelzen, und dann wie Salpeter verpuffen. — Die entsprechende Magnesiaverbindung ist unkrystallisirbar, zerfliesslich. — Die Zinkverbindung erhält man durch Auflösen von Zink in Salpetersäure-Amidoessigsäure unter Wasserstoffgasentwickelung, und Abdampfen als ein krystallinisches Salz.

Amidoessigsäure mit salpetersaurem Bleioxyd, $PbO . NO_5, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + HO$, bildet eine nicht krystallisirbare, gummiartige,

luftbeständige Masse; wird durch Auflösen von Bleioxyd in Salpetersäure-Amidoessigsäure oder durch Auflösen von amidoessigsaurem Bleioxyd in Salpetersäure erhalten.

Amidoessigsaures-Kupferoxyd mit salpetersaurem Kupferoxyd, $CuO . NO_5 + CuO . C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + 2HO$, erhält man auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung, in lasurblauen Nadeln krystallisirt, die sich bei 150° C. unter geringem Wasserverluste grün färben.

Amidoessigsäure mit salpetersaurem Silberoxyd, $AgO . NO_5$, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3$, wird ähnlich wie die Bleiverbindung gewonnen; krystallisirt in schönen, am Lichte schwarz werdenden Nadeln, die an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehen und beim Erhitzen verpuffen.

Amidoessigsäure mit Platinchlorid: $PtCl_2, C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + 2$[illegible]

Wird eine wässerige Lösung von Amidoessigsäure mit einer überschüssige Salzsäure enthaltenden concentrirten Lösung von Platinchlorid gemischt, und darauf absoluter Alkohol tropfenweise hinzugefügt, so [illegible] sie sich, und nach kurzer Zeit setzt sich jene Verbindung an den Gefässwänden in regelmässigen, kirschrothen Krystallen ab. Man erhält sie ebenfalls durch Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure. Die Krystalle verlieren an der Luft Wasser, und werden dadurch oberflächlich heller gefärbt.

Oxyessigsäure.

Oxymethylcarbonsäure, Glycolsäure*). — Von Socoloff und Strecker entdeckt. — Sie entsteht aus verschiedenen, sowohl zu einander wie auch zu der Essigsäure in naher Beziehung stehenden Verbindungen: der Amidoessigsäure, Monochloressigsäure, Glycol, Glycin und Glyoxylsäure, ferner aus dem Glycolid und der Benzoglycolsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_4H_3O_5 = HO . C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}C_2O_2$ —

Diese letztere Formel drückt aus, dass die Säure die Zusammensetzung der Essigsäure hat. Ich betrachte sie als einen Abkömmling der [illegible]ren und zwar durch Substitution eines Atoms Wasserstoff im [illegible]

*) Wir besitzen eine so grosse Menge von γλυκύς abgeleiteter, schlecht gebildeter chemischer Namen: Glycocoll, Glycin, Glycerin, Glycerinsäure, [illegible]ceryl, Glucose, Glycyrrhidzin, Glycol, Glycolid, Glycolsäure, Glyoxal, Glyo[illegible]säuren u. a. m. dass Verwechselungen kaum noch zu vermeiden sind. Ich erachte es daher für eine Pflicht der Chemiker, fernerhin neue Namen [illegible] γλυκύς nicht mehr zu bilden, und halte es für durchaus gerechtfertigt und verdienstlich, dahin zu streben, dass die Mehrzahl obiger Namen außer Gebrauch kommt und durch passendere ersetzt wird. Aus diesem Grunde habe ich die rationellere Bezeichnung: Amidoessigsäure statt Glycocoll gewählt, und werde auch hier den Namen Oxyessigsäure statt Glycolsäure gebrauchen.

der Essigsäure durch 1 At. Wasserstoffsuperoxyd entstanden. So fremdartig diese Betrachtungsweise auf den ersten Blick erscheinen mag, da man bislang nicht daran gedacht hat, dem Wasserstoffsuperoxyd die Fähigkeit beizulegen, 1 At. Wasserstoff in den organischen Radicalen zu vertreten, so wird man doch bei sorgfältiger Erwägung der Sache sich leicht überzeugen, dass diese Vorstellung ihre Berechtigung hat. Denn ganz abgesehen davon, dass die verschiedenen Bildungsweisen jenes Körpers und sein gesammtes chemisches Verhalten durch die obige Hypothese die befriedigendste Erklärung finden, so ist auch principiell Nichts dagegen einzuwenden, wie ich weiter unten (S. 740 ff.) in einem besonderen Abschnitte „theoretische Betrachtungen über die Sättigungscapacität einfacher und zusammengesetzter Radicale" erörtern werde.

Die Oxyessigsäure ist eine schwer krystallisirende Säure von stark saurem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Wird die wässerige Lösung der reinen Säure auf dem Wasserbade oder im Vacuum über Schwefelsäure möglichst weit abgedampft, so erstarrt die anfangs syrupdicke Flüssigkeit nach einiger Zeit zu grossen, strahlig gruppirten Krystallen, die ausnehmend zerfliesslich sind. Ist dieselbe nicht ganz rein, so ist sie schwer und oft gar nicht, selbst nicht durch längeres Stehen im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren zu bringen.

Man stellt die Oxyessigsäure am besten aus der Monochloressigsäure dar, und erhält sie nach Kekulé leicht und vollkommen farblos, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von monochloressigsaurem Kali, welches S. 650 beschrieben ist, anhaltend kocht, oder noch besser, wenn man sie in einer verschlossenen Röhre einige Stunden lang auf 120° bis 140° C. erhitzt. Es zerlegt sich dabei unter Aufnahme von 2 At. Wasser in Oxyessigsäure und Chlorkalium nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{KO \,.\, C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix} C_2O_3}_{\text{Monochloressigsaures Kali}} + 2\,HO = \underbrace{HO \,.\, C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ HO_2 \end{Bmatrix} C_2O_3}_{\text{Oxyessigsäure}} + KCl.$$

Da das monochloressigsaure Kali Krystallwasser enthält, welches davon noch über 100° C. hinaus zurückgehalten wird, so kann man die Oxyessigsäure auch durch längeres Erhitzen jenes lufttrocknen Salzes auf 110° bis 120° C. erhalten. Dasselbe wird dabei feucht, färbt sich gelblich und nimmt eine saure Reaction an. Wasser zieht nachher die gebildete Oxyessigsäure nebst Chlorkalium aus, und lässt nur wenig von dem weiter unten zu beschreibenden sogenannten Glycolid (d. i. Oxyessigsäurehydrat minus 2 At. Wasser) zurück, welches jedoch auch durch anhaltendes Kochen mit Wasser ganz aufgelöst wird, und dabei durch Aufnahme von Wasser in Oxyessigsäure übergeht.

Um aus der auf die eine oder andere Weise gewonnenen Lösung die Oxyessigsäure von dem Chlorkalium zu trennen, dampft man dieselbe

zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit einem Gemenge von Alkohol und Aether. Hiervon wird nur die Oxyessigsäure aufgenommen, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei Anwendung des erst beschriebenen Verfahrens als farbloser, im letzteren Falle als schwach gelb gefärbter Syrup zurückbleibt, der unmittelbar nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Dies gelingt indessen leicht, wenn man sie an Silberoxyd bindet, und das durch Krystallisation gereinigte, schwer lösliche Silbersalz durch Schwefelwasserstoff (auch durch Fällung mit Salzsäure) zerlegt. Die vom Schwefelsilber (oder Chlorsilber) abfiltrirte klare Lösung der nun ganz reinen Oxyessigsäure krystallisirt dann nach dem Abdampfen im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, wie bereits angegeben. — Wie das monochloressigsaure Kali zerfällt auch das Ammoniumoxydsalz beim Erhitzen in Oxyessigsäure und Chlorammonium.

Auch die Amidoessigsäure lässt sich durch einen einfachen Zersetzungsprocess leicht und vollständig in Oxyessigsäure umwandeln, nämlich dadurch, dass man in eine wässerige Lösung derselben salpetrige Säure einleitet. Diese oxydirt die beiden Wasserstoffatome des Amids, das eine zu Wasser, das andere zu Wasserstoffsuperoxyd, welches letztere dann die Stelle des Amids einnimmt, und die beiden Stickstoffatome, sowohl das der salpetrigen Säure wie das des Amids, entweichen gasförmig:

$$\underbrace{HO.\left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_2}_{\text{Amidoessigsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO.\left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_2}_{\text{Oxyessigsäure}} + HO + N_2$$

Man darf die so erhaltene Lösung der Oxyessigsäure nicht eindampfen, weil sie Salpetersäure (aus der salpetrigen Säure entstanden) enthält, und diese beim Erwärmen eine weitere Oxydation der Oxyessigsäure und Umwandlung in Oxalsäure bewirken würde. Um die Oxyessigsäure auszuziehen, schüttelt man jene Lösung mit Aether; derselbe nimmt daraus diese Säure vollständig auf, die dann nach dem Verdunsten der abgehobenen Aetherschicht als Syrup zurückbleibt.

Socoloff und Strecker fanden es zweckmässiger, statt der Amidoessigsäure, welche man aus der Hippursäure gewinnt, unmittelbar die Hippursäure selbst anzuwenden, und durch salpetrige Säure zu zersetzen. Die Hippursäure ist ein Abkömmling der Benzoësäure, nämlich Benzoësäure, deren Radical 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Amidoacetoxyl $C_2\begin{Bmatrix}H_2\\H_2N\end{Bmatrix}C_2O_2$, substituirt enthält: Hippursäure (oder Amidoacetoxylbenzoësäure) $= HO\,.\,C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\C_2\begin{Bmatrix}H_2\\H_2N\end{Bmatrix}C_2O_2\end{Bmatrix}C_2O_3$. Diese geht durch Behandlung mit salpetriger Säure in die entsprechende Oxyacetoxylbenzoë-

säure (Benzoglycolsäure): $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H O_2\end{matrix}\right\} C_2 O_2\end{matrix}\right\} C_2 O_2$, über, die dann durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme der Elemente von Wasser in Benzoësäure und Oxyessigsäure zerfällt:

$$\underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H O_2\end{matrix}\right\} C_2 O_2\end{matrix}\right\} C_2 O_2}_{\text{Oxyacetoxylbenzoësäure}} + 2\,HO = \underbrace{HO \cdot (C_{12} H_5) C_2 O_3}_{\text{Benzoësäure}}$$

$$+ \underbrace{HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H O_2\end{matrix}\right\} C_2 O_3}_{\text{Oxyessigsäure.}}$$

Aus dieser Benzoglycolsäure, welche erst später beschrieben werden wird, gewinnt man die Oxyessigsäure dadurch, dass man ihre wässerige Lösung mit einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure einige Tage lang auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt, und dabei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Wegen des starken Stossens der siedenden Flüssigkeit müssen Platinstücke in das Gefäss gebracht werden, wodurch das Stossen zwar nicht ganz verhindert, aber doch sehr gemildert wird. Die Hauptmasse der Säure ist schon nach wenigen Stunden zersetzt, das tagelange Kochen ist jedoch nothwendig, um auch die letzten Antheile völlig in Benzoësäure und Oxyessigsäure umzuwandeln, da eine geringe Beimengung unveränderter Benzoglycolsäure der Reindarstellung der Oxyessigsäure sehr hinderlich ist. — Ein grosser Theil der Benzoësäure verflüchtigt sich schon mit den Wasserdämpfen. Durch Einengen der sauren Flüssigkeit und Erkaltenlassen scheidet sich wiederum der grösste Theil von der noch darin zurückgebliebenen Benzoësäure aus. Die saure Mutterlauge wird dann mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und das durch Abdampfen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit zur Syrupconsistenz, in weissen krystallinischen Krusten erhaltene, zwischen Fliesspapier gepresste Barytsalz nach dem Wiederauflösen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Aus der abfiltrirten und zur Syrupconsistenz eingedampften Flüssigkeit krystallisirt die Oxyessigsäure nicht, sondern erst dann, wenn man sie, wie oben angegeben, an Silberoxyd bindet und das krystallisirte reine Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Nach Wurtz wird die später zu beschreibende, mit dem wenig guten Namen Glycol belegte Verbindung: $2\,HO \cdot C_4 H_4 O_2$ (Aethylenoxydhydrat) durch Oxydation mittelst Salpetersäure, geradezu in Oxyessigsäure verwandelt. Man mischt das Glycol mit dem vierfachen Volumen Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht, und concentrirt diese Lösung, nach mehrtägigem Stehen, im Vacuum über Aetzkalk bis zur Syrupconsistenz. Sie wird

dann im wieder verdünnten Zustande mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und das Filtrat mittelst Alkohol gefällt. Der Niederschlag ist oxyessigsaurer Kalk, den man durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhält.

Obige Bildung der Oxyessigsäure aus dem Glycol geschieht durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff unter gleichzeitiger Ausscheidung von 2 At. Wasser. Wenn man das Glycol als das Dihydrat des zweibasischen oder zweisäurigen Aethylenoxyds betrachtet, $= 2\,HO\,.\,\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, so besteht jener Oxydationsprocess nicht bloss, wie beim Uebergange des Aldehyds in Essigsäure, in einer einfachen Substitution eines Atoms Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff, sondern zugleich noch in der weiteren Substitution eines zweiten Wasserstoffatoms durch ein Atom Wasserstoffsuperoxyd, wobei dann die beiden im Aethylenoxydhydrat als solche enthaltenen Wasseratome einfach ausgeschieden werden:

$$\underbrace{2\,HO\,.\,\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aethylenoxydhydrat}} + 4\,O = \underbrace{HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Oxyessigsäure}} + 2\,HO.$$

Die Oxyessigsäure tritt auch als directes Oxydationsproduct des Alkohols neben der Essigsäure und noch mehreren anderen Verbindungen auf, und lässt sich sogar aus diesem Material ziemlich leicht gewinnen. Debus hat nämlich die interessante Beobachtung gemacht, dass, wenn man Alkohol und Salpetersäure auf die S. 140 bei Beschreibung der Darstellung des salpetrigsauren Aldehyds angegebene Weise sich allmälig mischen lässt, ausser dem mit Kohlensäure, Stickoxyd und Stickoxydul entweichenden salpetrigsauren Aethyloxyd sich noch verschiedene andere Stoffe bilden, die in der rückständigen Flüssigkeit enthalten sind. Neben Essigsäure, Ameisensäure und deren Aethyloxydverbindungen, sowie Salpetersäure und Aldehyd, finden sich nämlich darin noch Oxyessigsäure und zwei andere Körper, welche Debus Glyoxal und Glyoxylsäure genannt hat.

Um bei jenem Oxydationsprocess vorzugsweise Oxyessigsäure zu erhalten, verfährt man nach Debus' Vorschrift*) auf folgende Weise. In einen schmalen und hohen Cylinder, welcher ungefähr 1½ Pfund Wasser fasst, giesst man 220 Grm. 80grädigen Alkohol, lässt dann mittelst einer am Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenen Trichterröhre, die auf den Boden des Cylinders reicht, 100 Grm. Wasser unter den Alkohol und hierauf durch dasselbe Rohr 200 Grm. rothe rauchende Salpetersäure unter das Wasser fliessen, worauf man das Trichterrohr langsam herauszieht. Man hat dann drei Flüssigkeitsschichten, Salpetersäure, Wasser und Alkohol, die sich allmälig mit einander mischen. Das Gefäss muss von vorn herein an einen Platz gestellt werden, dessen Temperatur ungefähr 15

*) Annal. d. Chemie, Bd. 100, S. 3.

bis 17 Grad beträgt, und wo es während der Dauer des Versuchs unbewegt stehen bleibt. Ausserdem ist es noch mit einem Gasleitungsrohr zu versehen, dessen anderes Ende in Wasser taucht.

Nach ein bis zwei Tagen färbt sich die Salpetersäure, indem sie sich allmälig mit Wasser mischt, blau, steigt dann immer höher und begegnet nun dem Alkohol, was man an der beginnenden Gasentwickelung erkennt, die anfangs schwach ist, gegen Ende des Versuchs jedoch sehr stark wird. Nach etwa 6 bis 8 Tagen haben sich die drei Flüssigkeitsschichten vollkommen gemischt, die Gasentwickelung hört auf und die Operation ist beendet. Die Flüssigkeit wird alsdann sogleich in einzelnen Portionen von je 20 bis 30 Grm., auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft (wenn man mehr als 30 Grm. auf einmal verdunstet, so krystallisiren hernach die darin enthaltenen Verbindungen nicht) und dadurch die flüchtigen Säuren und Aetherarten entfernt. Der Rückstand enthält Oxalsäure, Oxyessigsäure, Glyoxylsäure und Glyoxal, und zwar im obigen Falle, wo die Temperatur der sich mischenden Flüssigkeit 17° C. nicht überstieg, viel mehr Oxyessigsäure als Glyoxylsäure. Wenn aber die Temperatur während der Dauer der Einwirkung 20° bis 22° C. beträgt, und besonders wenn man die saure Mischung nach anscheinend beendeter Zersetzung vor dem Eindampfen noch 3 bis 4 Wochen an einem 15° bis 20° C. warmen Orte stehen lässt, so enthält die eingedampfte Flüssigkeit nur sehr wenig Oxyessigsäure, dagegen ziemlich viel Glyoxylsäure.

Um daraus die Oxyessigsäure rein zu erhalten, neutralisirt man die durch Vermischen der vereinigten Rückstände mit Wasser erhaltene saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, versetzt dann die vom oxalsauren, wie die vom überschüssigen kohlensauren Kalke heiss abfiltrirte Lösung mit Kalkmilch und kocht. Hierdurch werden beide, das Glyoxal wie die Glyoxylsäure, zersetzt. Das Glyoxal assimilirt die Elemente von 2 At. Wasser und verwandelt sich damit geradezu in Oxyessigsäure:

$$\underbrace{\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + 2\,HO = \underbrace{HO\,.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Oxyessigsäure.}}$$

Die Glyoxylsäure aber zerfällt dabei in Wasser, Oxyessigsäure und Oxalsäure, welche letztere in Verbindung mit Kalk sich unlöslich ausscheidet:

$$2\left(\underbrace{HO\,.\,C_4H_3O_7}_{\text{Glyoxylsäure}}\right) = \underbrace{HO\,.\,C_4H_3O_5}_{\text{Oxyessigsäure}} + \underbrace{2\,HO\,.\,C_4O_6}_{\text{Oxalsäure.}} + 2\,HO.$$

Man hat dann in der abfiltrirten Flüssigkeit nur oxyessigsauren Kalk nebst überschüssigen Aetzkalk, den man durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Aus der wieder filtrirten klaren Flüssigkeit scheidet sich der oxyessigsaure Kalk nach gehöriger Concentration durch Eindampfen krystallinisch aus. Auch kann man ihn aus der concentrirten wässerigen

Lösung durch Vermischen mit dem gleichen Volumen Alkohol fällt. Aus diesem Kalksalze scheidet man den Kalk durch Oxalsäure ab, bindet dann die Oxyessigsäure an Silberoxyd und zerlegt das durch Krystallisation gereinigte Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff.

Obiges von Debus angegebene Verfahren ist etwas zeitraubend; auch ist es mir nie gelungen, die starke rothe rauchende Salpetersäure durch das Trichterrohr so unter die Wasserschicht einfliessen zu lassen, dass beide sich nicht vollständig vermischten. Die in der rauchenden Salpetersäure aufgelöste salpetrige Säure entweicht nämlich, wo jene mit dem Wasser in Berührung kommt, das Gas geht durch die Wasserschicht zum Alkohol, und veranlasst so eine Bewegung in den Flüssigkeiten, welche vollständige Mischung und eine stürmische Reaction zur Folge hat. Diesem Uebelstande lässt sich indessen dadurch abhelfen, dass man einen Theil der rauchenden Salpetersäure zuvor mit einem Theile des Wassers mischt, und nachdem man das reine Wasser durch das Trichterrohr unter den Alkohol gegossen hat, zunächst diese verdünnte Salpetersäure und dann erst die concentrirte rothe rauchende Säure einfliessen lässt.

Jene zeitraubende Arbeit lässt sich dadurch bedeutend abkürzen, dass man zunächst einige Gramme starken Alkohol mit etwas Salpetersäure in einem geräumigen Gefäss gelinde erhitzt, bis rothe Dämpfe von salpetriger Säure dasselbe erfüllt haben, und nachdem so die Zersetzung eingeleitet ist, etwa 500 Grm. Alkohol von 90 Procent und 440 Grm. Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht eingiesst. Im Verlauf von 12 Stunden ist die Zersetzung beendet, die man durch Eintauchen des Gefässes in Wasser von 20° C. zu mässigen hat. Die Flüssigkeit wird sodann weiter behandelt wie Debus angegeben hat (Lautemann).

Auch die bei der Bereitung des Knallquecksilbers (durch Erwärmen einer Auflösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure mit Alkohol) von dem ausgeschiedenen Knallquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit kann auf jene Weise zur Darstellung der Oxyessigsäure dienen.

Obige Umwandlung des Alkohols durch Salpetersäure in Oxyessigsäure lässt sich etwa durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{HO\,.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Alkohol}} + 3\,NO_5 = \underbrace{HO\,.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Oxyessigsäure}} + 3\,NO_3 + 2HO$$

Der Alkohol liefert demnach durch Aufnahme einer verschiedenen Anzahl von Sauerstoffatomen folgende verschiedene Oxydationsproducte, die bei seiner Oxydirung durch Salpetersäure nach einander entstehen, und sich sämmtlich in dem flüssigen Producte vorfinden:

$$\underbrace{HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Alkohol}} + 2\,O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Alkohol}} + 4\,O = \underbrace{HO \,.\, (C_2H_3)C_2O_3}_{\text{Essigsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Alkohol}} + 6\,O = \underbrace{HO \,.\, \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Oxyessigsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Alkohol}} + 8\,O = \underbrace{HO \,.\, C_4H_3O_7}_{\text{Glyoxylsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Alkohol}} + 10\,O = \underbrace{2\,HO \,.\, (C_4O_4)O_2}_{\text{Oxalsäure}} + 4\,HO$$

$$\underbrace{HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Alkohol}} + 6\,O = \underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + 4\,HO.$$

Die Bildung der Oxyessigsäure aus dem Glycolid soll weiter unten bei diesem besprochen werden.

Ueber die Verwandlungen der Oxyessigsäure ist bis jetzt nichts weiter bekannt, als dass sie beim Kochen mit mässig starker Salpetersäure, oder durch Salpetersäurehydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Oxalsäure oxydirt wird, und dass sie beim Erhitzen auf 200° C. in einer Retorte weisse Dämpfe ausgiebt, die sich im Halse derselben zu einer weissen festen Substanz (vielleicht wasserfreie Oxyessigsäure) condensiren, mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. — Es dürfte noch zu versuchen sein, ob es gelingt, durch geeignete Behandlung mit Wasserstoff im Status nascens die Oxyessigsäure in Essigsäure zurückzuführen, nämlich: $HO \,.\, \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3 + 2\,H = HO \,.\, (C_2H_3)\,C_2O_3 + 2\,HO.$ — Ferner wird wahrscheinlich auf gleiche Weise, wie Wurtz von der homologen Oxypropionsäure (Milchsäure) angegeben hat, durch Behandlung von trocknem oxyessigsauren Kalk mit Fünffach-Chlorphosphor, Chloracetoxylchlorid: $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, Cl$, erzeugt werden, und aus diesem muss dann durch Zersetzung mit Wasser Monochloressigsäure entstehen, die durch Behandlung mit Wasserstoff im Status nascens (mittelst Zink und verdünnter Salzsäure) Essigsäure regenerirt.

Oxyessigsaure Salze. Die Oxyessigsäure ist eine einbasische Säure. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, einzelne aber schwer löslich, doch werden letztere aus den Salzlösungen der betreffenden Basen durch Hinzufügen der freien Säure nicht gefällt.

Oxyessigsaurer Baryt: $BaO \cdot \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$, wird durch Sättigen der freien Säure mit Aetzbaryt, Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, und freiwillige Verdunstung der filtrirten neutralen, nicht zu weit eingedampften Lösung in grossen wasserhellen Krystallen, oder nach dem Verdampfen bis zur Syrupconsistenz in Krystallkrusten erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen bläht es sich auf, und verglimmt unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches.

Oxyessigsaurer Kalk: $CaO \cdot \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$, auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt, scheidet sich aus der heissen, mässig concentrirten Lösung beim Erkalten in sternförmigen Gruppen äusserst feiner amianthglänzender Nadeln aus, welche viel Mutterlauge einschliessen, so dass die Lösung breiartig erstarrt. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol, selbst wässerigem, unlöslich, so dass die in kalter wässeriger Lösung enthaltene geringe Menge Salz durch Alkohol ausgefällt wird. Die Nadeln enthalten im lufttrockenen Zustande Krystallwasser, welches sie bei 100° C. verlieren. Stärker erhitzt, bläht es sich stark auf, und hinterlässt schliesslich kohlensauren Kalk.

Oxyessigsaures Zinkoxyd: $ZnO \cdot \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3 + 2\,HO$.
Wird verdünnte wässerige Oxyessigsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd erhitzt und die abfiltrirte Lösung durch Abdampfen eingeengt, so erhält man es nach dem Erkalten in krystallinischen Krusten abgeschieden. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich; es bedarf davon die 33fache Menge zur Lösung; heisses Wasser löst es leichter, Alkohol gar nicht. Die einzelnen Krystalle sind kleine, farblose und durchsichtige Säulen, welche sich sternförmig gruppiren. — An trockner Luft halten sie sich unverändert, bei 100° C. verlieren sie das Krystallwasser, und werden undurchsichtig.

Oxyessigsaures Bleioxyd scheidet sich aus einer heissen wässerigen Lösung von oxyessigsaurem Kalk, die man mit essigsaurem Bleioxyd versetzt hat, beim Erkalten in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln ab. In einer mit essigsaurem Bleioxyd vermischten Lösung der Oxyessigsäure erzeugt überschüssiges Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag.

Oxyessigsaures Silberoxyd: $AgO \cdot \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$. In der durch Neutralisation der freien Säure mit wässeriger Kalilauge erhaltenen Salzlösung bewirkt salpetersaures Silberoxyd einen flockigen Niederschlag von oxyessigsaurem Silberoxyd, welcher später von selbst krystallinisch wird. Versetzt man eine heiss gesättigte wässerige Lösung des Kalk-

salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich das Silbersalz beim Erkalten in Krystallflittern, oder bei grösserer Verdünnung in eine Linie langen Krystallblättchen aus. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem Wasser, erleidet übrigens durch anhaltendes und zu starkes Erhitzen der wässerigen Lösung eine theilweise Zersetzung, wobei sich dieselbe vom ausgeschiedenen metallischen Silber schwärzt. In Alkohol ist das Salz ganz unlöslich, und wird von demselben aus der wässerigen Lösung in Krystallflittern vollständig ausgeschieden.

In nahem verwandtschaftlichen Verhältnisse stehen zur Oxyessigsäure, wie aus Obigem hervorgeht, die drei schon mehrfach genannten Verbindungen, das Glyoxal, die Glyoxylsäure und das Glycolid. Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser erst kürzlich entdeckten Körper lässt sich zur Zeit aus Mangel an Thatsachen mit Sicherheit ein Urtheil nicht begründen. Da es mithin unmöglich ist, denselben in unserem chemischen System schon jetzt die richtige Stelle anzuweisen, so möge ihre Beschreibung hier neben der Oxyessigsäure Platz finden.

Glyoxal.

Ist von Debus unter den Oxydationsproducten des Alkohols bei Einwirkung von Salpetersäure gefunden, und als ein Körper erkannt, den er der Classe der Aldehyde zuzählt.

Zusammensetzung: $C_4H_2O_4 = \left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2$? Die letztere Formel, welche ich für den wahrscheinlichsten Ausdruck der rationellen Zusammensetzung des Glyoxals halte, stellt dieses als eine Verbindung dar, die sich von der Oxyessigsäure durch den Mindergehalt der Elemente von 1 Atom Wasser unterscheidet, die aber dabei ebenso wie die Oxyessigsäure oder die Essigsäure selbst dem Kohlensäuretypus angehört. Die fehlenden zwei Sauerstoffatome werden nämlich durch die zweiatomige Verbindung: $C_2\left\{\begin{matrix}\cdot H\\HO_2\end{matrix}\right\}$, ergänzt, welche sich als Abkömmling des zweiatomigen Methylens: C_2H_2, darstellt. Wenn das Glyoxal die Elemente von 1 Atom Wasser aufnimmt, und dadurch in Oxyessigsäure übergeht, so geschieht dies in der Weise, dass jenes Oxymethylen das Wasserstoffatom assimilirt und damit das einatomige Oxymethyl: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}$ erzeugt, während das Sauerstoffatom sich den beiden vorhandenen hinzugesellt.

Das Glyoxal ist eine feste, amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, an der Luft äusserst leicht zerfliesslich, und wie

in Wasser, so auch in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd nur getrübt, erst nach Zusatz von Ammoniak erfolgt eine starke weisse Fällung. Die ausgeschiedene Verbindung ist nicht näher untersucht.

Wie das Aldehyd verbindet es sich direct mit Ammoniak, welche Verbindung sogleich als weisser Niederschlag zu Boden fällt, wenn man in die ätherische Lösung des Glyoxals Ammoniakgas leitet. Es vereinigt sich ferner mit den sauren schwefligsauren Alkalien beim Vermischen ihrer concentrirten wässerigen Lösungen zu krystallinischen Verbindungen, aus denen verdünnte starke Säuren das Glyoxal wieder ausscheiden und die daher zur Reindarstellung desselben ein geeignetes Mittel bieten.

Zur Darstellung des Glyoxals verfährt man gerade so, wie S. 676 u. 677 beschrieben ist, bloss mit dem Unterschiede, dass man den die Salpetersäure, Wasser und Alkohol in aufeinander gelagerten Schichten enthaltenden Cylinder an einen Ort von etwas höherer Temperatur stellt, als für die Bildung der Oxyessigsäure vorgeschrieben ist; die Temperatur muss nämlich 20° bis 22° C. betragen. Wenn nach 6 bis 8 Tagen die Mischung jener drei Flüssigkeitsschichten vollständig erfolgt ist und die Gasentwickelung aufgehört hat, wird die saure Flüssigkeit in Portionen von je 20 bis 30 Grm. auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden dann in wenig Wasser aufgelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Wenn dabei das Ganze von den sich niederschlagenden Kalksalzen breiartig erstarrt, muss durch Zusatz von Wasser der flüssige Zustand wieder hergestellt werden.

Der Niederschlag enthält neben überschüssigem kohlensaurem und oxalsaurem Kalk den grössten Theil der gebildeten Glyoxylsäure und Oxyessigsäure, ebenfalls an Kalk gebunden.

In der abfiltrirten Flüssigkeit ist das Glyoxal nebst etwas glyoxylsaurem und oxyessigsaurem Kalk enthalten, welche letztere man durch Vermischen mit ungefähr dem gleichen Volumen Alkohol ausfällt. Man dampft die davon abfiltrirte Lösung im Wasserbade möglichst weit ein, behandelt den zähen, bräunlich gefärbten syrupähnlichen Rückstand nochmals mit Alkohol, um noch darin enthaltenen oxyessigsauren Kalk zu entfernen, und dampft die filtrirte alkoholische Flüssigkeit abermals ein.

Man erhält das Glyoxal als eine gefärbte Flüssigkeit, die auf dem Platinblech erhitzt keinen Rückstand hinterlässt. Um es vollends zu reinigen, stellt man zunächst die unten beschriebene Verbindung desselben mit saurem schwefligsauren Baryt dar, und versetzt die wässerige Lösung derselben mit soviel verdünnter Schwefelsäure, als zur Ausfällung des Baryts gerade erforderlich ist. Man dampft alsdann die abfiltrirte, stark nach schwefliger Säure riechende Lösung bei 100° C. zur Trockne ab. Der Rückstand ist reines Glyoxal mit den oben angegebenen Eigenschaften.

Von den Verbindungen des Glyoxals sind bis jetzt nur die mit sau-

ren schwefligsauren Salzen untersucht. Es unterscheidet sich in diesen Verbindungen dadurch von den normalen Aldehyden, dass es von den sauren schwefligsauren Salzen die doppelte Menge bindet, wie jene.

Schwefligsaures Natron-Glyoxal: $\left(C_2\begin{cases}H\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_2 \;.\; S_2O_4 + 2\,NaO\;.\;S_2O_4 + 4\,HO$. Wird syrupartiges Glyoxal mit dem mehrfachen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron versetzt, und die Mischung einige Stunden sich selbst überlassen, so bekleiden sich die Wände mit weissen Krystallkrusten. Man löst sie in der geringsten Menge kochenden Wassers auf, und lässt das heisse Filtrat langsam erkalten. Jene Verbindung scheidet sich dann in schönen Krystallen ab, die man, um sie absolut rein zu haben, am besten noch einmal umkrystallisirt. Was in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, kann durch Vermischen mit Alkohol gefällt, und dann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder wässerigem Alkohol weiter gereinigt werden.

Die Krystalle sind weiss und hart, in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung färbt sich bei längerem Kochen schwach gelb, sie wird durch essigsaures Bleioxyd und Chlorbaryum gefällt. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen sie langsam unter Entbindung von schwefliger Säure. — Aus jener Verbindung lässt sich das Glyoxal nicht, wie die Aldehyde aus den entsprechenden Verbindungen, durch kohlensaures Natron abscheiden. Selbst bei Zusatz einer zur Neutralisation der schwefligen Säure unzureichenden Menge kohlensauren Natrons oder aufgelösten Aetznatrons färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun, und lässt einen dunkelgefärbten Niederschlag fallen. Debus vermuthet, dass sich hierbei eine Schwefelverbindung erzeuge.

Schwefligsaures Ammoniumoxyd-Glyoxal: $\left(C_2\begin{cases}H\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_2\;.\;S_2O_4 + 2\,H_4NO\;.\;S_2O_4$, krystallisirt in weissen glänzenden Prismen, die oft schwach gelblich gefärbt sind, ist in Wasser ziemlich löslich, in Alkohol unlöslich. Man erhält es durch Vermischen einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniumoxyd mit Glyoxal, worauf es sich alsbald unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in Krystallen abscheidet, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen sind. Zu langes Kochen mit Wasser bewirkt leicht eine theilweise Zersetzung des Salzes.

Schwefligsaures Baryumoxyd-Glyoxal: $\left(C_2\begin{cases}H\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_2\;.\;S_2O_4 + 2\,BaO\;.\;S_2O_4 + 7\,HO$, scheidet sich nach dem Vermischen concentrirter wässeriger Lösungen des Natrondoppelsalzes und von Chlorbaryum in Verlauf von einigen Tagen in harten Krystallkrusten ab; es ist durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht rein zu erhalten. — Es ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Die heiss gesättigte Lösung riecht nach schwefliger Säure.

Verwandlungen des Glyoxals. Unter den mehrfachen Veränderungen, welche das Glyoxal erfährt, ist besonders bemerkenswerth sein Verhalten gegen die löslichen Basen, worin es wiederum von den Aldehyden abweicht. Beim Kochen mit den **Alkalien** wie mit kaustischem **Baryt** oder **Kalk** assimilirt es nämlich die Elemente von Wasser und verwandelt sich in Oxyessigsäure:

$$\underbrace{\left(C_2\begin{cases}H\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + CaO.HO = \underbrace{CaO.\left(C_2\begin{cases}H_2\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_3}_{\text{oxyessigsaurer Kalk.}}$$

Um das Glyoxal vollständig in oxyessigsauren Kalk überzuführen, braucht man es mit etwas überschüssiger Kalkmilch nur wenige Augenblicke zu kochen. Wird alsdann der freie Kalk durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, so liefert das Filtrat bis zum letzten Tropfen Krystalle von oxyessigsaurem Kalk. Eine ähnliche Zersetzung erleidet auch die Verbindung des sauren schwefligsauren Baryumoxyds mit Glyoxal durch Kochen mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzbaryt, unter Ausscheidung von neutralem schwefligsauren Baryt. Die entsprechende Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron verhält sich beim Erwärmen mit freiem Natron anders, wie bereits Seite 683 bemerkt ist.

Durch sehr **verdünnte Salpetersäure** wird das Glyoxal, wenn man seine wässerige Lösung damit auf dem Wasserbade eindampft, in Glyoxylsäure verwandelt. Wird hierbei die Salpetersäure im Ueberschuss angewandt, so erfolgt eine weitergehende Oxydation und Bildung von Oxalsäure:

$$\underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glyoxal}} + 2O + 2HO = \underbrace{HO.C_4H_3O_7}_{\text{Glyoxylsäure}}$$

$$\underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glyoxal}} + 4O = \underbrace{2HO.C_4O_6}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Wird eine syrupdicke Lösung von Glyoxal auf 60° bis 70° C. erwärmt, und dann mit dem dreifachen Volumen warmer concentrirter Ammoniakflüssigkeit gemischt, so erfolgt ein schwaches Aufbrausen, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und scheidet nach einigen Minuten kleine nadelförmige Krystalle ab. Diese sind eine neue Salzbasis, das **Glycosin**: $C_{12}H_6N_4$ (**Debus**). In der braunen Mutterlauge findet sich eine zweite Basis: $C_6H_4N_2$, von **Debus** Glyoxalin genannt. Der Zersetzungsprocess scheint ein ziemlich complicirter zu sein.

Glyoxylsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_4H_3O_7$. Wir haben die Glyoxylsäure vorhin als Oxydationsproduct des Glyoxals kennen gelernt, von welchem sie sich durch den Mehrgehalt von drei Atomen Sauerstoff und den Ele-

menten zweier Wasseratome unterscheidet. Es ist nicht bekannt, ob sie durch directe Oxydation der Oxyessigsäure entsteht. Sie enthält nämlich 2 Atome Sauerstoff mehr als diese, und lässt sich als ein weiteres Substitutionsproduct der Essigsäure betrachten, in deren Radical nämlich 2 At. HO_2 an die Stelle von 2 At. Wasserstoff getreten sind: Glyoxylsäure oder Dioxyessigsäure $= HO \,.\, \left(C_2\begin{cases}H\\HO_2\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_3$. Ihre Beziehungen zur Essigsäure und Oxyessigsäure erhellen aus nachstehenden Gleichungen:

$$\underbrace{HO \,.\, \left(C_2\begin{cases}H_2\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_3}_{\text{Oxyessigsäure}} + 2\,O = \underbrace{HO \,.\, \left(C_2\begin{cases}H\\HO_2\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_3}_{\substack{\text{Dioxyessigsäure}\\\text{(Glyoxylsäure)}}}$$

$$\underbrace{HO \,.\, (C_2H_3)C_2O_3}_{\text{Essigsäure}} + 4\,O = \underbrace{HO \,.\, \left(C_2\begin{cases}H\\HO_2\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_3}_{\text{Dioxyessigsäure.}}$$

Die Glyoxylsäure erscheint nach dem Eindampfen ihrer wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure als zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup, der nicht krystallisirt, noch überhaupt erstarrt. Sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, und erzeugt damit eine saure Flüssigkeit, welche die kohlensauren Salze zerlegt, und die starken Basen vollständig sättigt. Sie ist unzersetzt flüchtig. Wird nämlich die wässerige Lösung der Glyoxylsäure in einer Retorte der Wärme des Wasserbades ausgesetzt, so destillirt zuerst reines Wasser und später reine Glyoxylsäure über (Debus).

Die Glyoxylsäure entsteht zugleich mit dem Glyoxal aus dem Alkohol durch Oxydation desselben mittelst Salpetersäure. Die Darstellung ihres Kalksalzes, oder vielmehr des Gemenges von oxalsaurem, glyoxalsaurem und oxyessigsaurem Kalk ist bereits Seite 677 genauer angegeben. Um aus dem daselbst besprochenen, von diesen Salzen gebildeten Niederschlag den reinen glyoxylsauren Kalk zu gewinnen, presst man denselben auf einem Leinwandfilter gut aus, und kocht ihn dann wiederholt mit Wasser. Diese heissen, klar abfiltrirten Auszüge setzen den in kaltem Wasser schwer löslichen glyoxylsauren Kalk beim Erkalten krystallinisch ab. War die Lösung zu concentrirt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Gallerte, die sich nach einigen Tagen unter starkem Zusammenfallen in prismatische Krystalle verwandelt. Durch Umkrystallisiren gewinnt man das Kalksalz völlig rein.

Aus der ersten Mutterlauge kann man durch theilweise Verdunstung und nachherige Krystallisation noch mehr davon gewinnen. Wenn sie aber bis zu einem gewissen Punkte erschöpft ist, so erstarrt sie schliess-

lich zu einer Gallerte, die nach ein- bis zweitägigem Stehen zu einem undeutlich krystallinischen Pulver zusammenfällt. Dasselbe ist eine Verbindung von glyoxylsaurem und oxyessigsaurem Kalk, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus der rohen Mutterlauge von diesem Doppelsalze kann man die noch darin vorhandene Glyoxylsäure durch Kochen mit Kalkhydrat leicht in reinen oxyessigsauren Kalk überführen.

Die Glyoxylsäure lässt sich aus dem Kalksalze abscheiden, indem man die wässerige Lösung desselben genau mit so viel Oxalsäure versetzt, als zur Fällung des Kalks erforderlich ist, dann von dem oxalsauren Kalk abfiltrirt, und die Lösung entweder im Wasserbade destillirt oder im Vacuum verdunsten lässt.

Wie das Glyoxal erleidet auch die Glyoxylsäure in Berührung mit den in Wasser löslichen starken Basen, wenn sie in geringem Ueberschusse vorhanden sind, schon bei gewöhnlicher Temperatur und augenblicklich beim Erhitzen eine Zersetzung in oxalsaures und oxyessigsaures Salz zu gleichen Atomen, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser. Setzt man zu einer Auflösung des durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk erhaltenen Kalksalzes Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, so entsteht ein starker weisser Niederschlag von basisch-glyoxylsaurem Kalk, der bei längerem Stehen, und sogleich beim Aufkochen, in unlöslichen oxalsauren und löslichen oxyessigsauren Kalk zerfällt:

$$\underbrace{2\,(CaO\,.\,C_4H_3O_7)}_{\text{Glyoxylsaurer Kalk}} + CaO\,.\,HO = \underbrace{2\,CaO\,.\,C_4O_6}_{\text{oxalsaurer Kalk}}$$

$$+ \underbrace{CaO\,.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{oxyessigsaurer Kalk}} + 4\,HO.$$

Salpetersäure, selbst verdünnte, wenn sie in einigem Ueberschusse angewandt wird, oxydirt die Glyoxylsäure leicht und vollständig zu Oxalsäure:

$$\underbrace{HO\,.\,C_4H_3O_7}_{\text{Glyoxylsäure}} + NO_5 = \underbrace{2\,HO\,.\,C_4O_6}_{\text{Oxalsäure}} + NO_3 + 2\,HO.$$

Glyoxylsaure Salze. Die Glyoxylsäure ist eine einbasische Säure; von ihren Salzen sind erst wenige untersucht.

Glyoxylsaures Kali: $KO\,.\,C_4H_3O_7$, erhält man, wenn man die Säure nicht ganz mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die noch saure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure so weit abdampft, bis sie durch Alkohol gefällt wird. Man mischt dann die concentrirte Flüssigkeit in einem Cylinder mit dem doppelten Volumen Alkohol, der jenes Salz als ein Oel abscheidet, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die weissen Krystalle zerfliessen an der Luft, und sind aus der wässerigen Lösung durch Eindampfen schwierig wieder zu erhalten. Durch Erwärmen erleidet die wässerige Lösung eine Zersetzung.

Glyoxylsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_4H_3O_7$. Wird eine kalt gesättigte Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit einer zur Zersetzung eben hinreichenden Menge von neutralem oxalsauren Ammoniumoxyd versetzt, und die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man das Ammoniaksalz in harten Krusten krystallisirt, die aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Es wird von Wasser langsam, aber in grosser Menge gelöst, in Alkohol ist es schwer löslich. Es hinterlässt beim Erhitzen auf Platinblech eine schwer verbrennliche Kohle. — Die concentrirte wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Kohlensäureentwickelung und Bildung einer braunen harzartigen Substanz.

Glyoxylsaurer Kalk: $CaO . C_4H_3O_7$, krystallisirt bald in harten Prismen, bald in langen dünnen Nadeln, die eine Art Gallerte bilden. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, und bedarf davon bei 8° C. 177 Theile. Das Gelöste wird durch Alkohol fast vollständig ausgefällt. Die wässerige Lösung verträgt anhaltendes Kochen, ohne zersetzt zu werden. — Das Salz lässt sich auf 160° bis 170° C. erhitzen, ohne an Gewicht zu verlieren. Bei 180° C. geht Wasser und Kohlensäure fort, und im Rückstande finden sich oxyessigsaurer, oxalsaurer und kohlensaurer Kalk nebst einer harzartigen Materie. — Seine Darstellung ist bereits Seite 685 angegeben. Salpetersaurer Baryt, Kupferchlorid und salpetersaures Silberoxyd werden beim Vermischen der wässerigen Lösung von glyoxylsaurem Kalk nicht gefällt. Letzteres wird jedoch beim Erwärmen reducirt unter Abscheidung eines Silberspiegels. Essigsaures Bleioxyd erzeugt einen krystallinischen Niederschlag von neutralem glyoxylsauren Bleioxyd. Es ist ferner Seite 686 eines Doppelsalzes erwähnt von glyoxylsaurem und oxyessigsaurem Kalk, und über seine Gewinnung das Nähere mitgetheilt. Dasselbe ist nach der Formel:

$$CaO . \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3 + 2(CaO . C_4H_3O_7) + 2HO$$

zusammengesetzt. Es ist in heissem Wasser in ziemlicher Menge, in kaltem Wasser weniger löslich, jedoch löslicher als der glyoxylsaure Kalk. Seine heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer Gallerte, die nach einigen Tagen zu einem undeutlich krystallinischen Pulver zusammenfällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird es in seine näheren Bestandtheile zerlegt.

Als basisches Kalksalz ist vielleicht der schon oben erwähnte weisse flockige Niederschlag anzusprechen, welchen Kalkwasser in der wässerigen Lösung der sauren Verbindung hervorbringt, und der nach einiger Zeit in oxalsauren und oxyessigsauren Kalk zerfällt. Derselbe ist kurze Zeit nach seiner Bildung vollständig in Essigsäure löslich, aber nicht mehr, sobald jene Zersetzung begonnen hat.

Basisch-glyoxylsaures Bleioxyd: $PbO . C_4H_3O_7 + PbO$ *),

*) Debus nimmt in der Zusammensetzung dieses Salzes 1 At. Wasserstoff

fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung des sauren Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisser Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser unlöslich, in Essigsäure und Salpetersäure löslich.

Das glyoxylsaure Silberoxyd ist ein in Wasser lösliches, aber so leicht veränderliches Salz, dass es nicht gelang, es rein darzustellen. Eine concentrirte Auflösung, bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, setzt dasselbe in weissen rhombischen Krystallen ab, die auch bei sorgfältigster Abhaltung des Lichtes mit metallischem Silber verunreinigt sind. Beim Kochen setzt die Lösung einen Silberspiegel ab.

Glycolid.

Ist von Dessaignes als Zersetzungsproduct der Tartronsäure erhalten.

Zusammensetzung: $C_4H_2O_4 = \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\right.\right)C_2O_2$ (?). Es ist isomer mit dem Glyoxal, und theilt mit ihm die Eigenschaft, durch Aufnahme von Wasser in Oxyessigsäure überzugehen.

Durch Behandlung der Weinsäure mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure (Annalen der Chemie Bd. 82, Seite 362) erhält man nach Dessaignes eine in jener Mischung unlösliche, sehr unbeständige Verbindung, die Nitroweinsäure, deren wässerige Lösung sich von selbst zersetzt, und die dabei unter Entbindung von Stickoxydgas und Kohlensäure in eine neue stickstofffreie Säure, die Tartronsäure $2HO.C_6H_2O_8$, übergeht. Wird letztere auf 160° C. erhitzt, so schmilzt sie unter Entwickelung einer grossen Menge Kohlensäure und unter Ausstossung eines eigenthümlichen sauren Geruches. Wenn man sie schliesslich auf 180° C. erhitzt, und auf dieser Temperatur erhält, bis die Gasentwickelung fast ganz aufgehört hat, so bleibt in der Retorte eine zähe, wenig gefärbte Substanz, welche nach wenigen Tagen fest und brüchig wird. Zerkleinert, mit heissem Wasser ausgewaschen und rasch, erst zwischen Fliesspapier, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt sie ein weisses, geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in heissem Wasser sehr wenig lösliches Pulver dar, welches bei 180° C. schmilzt, ohne Wasser abzugeben. Dies ist das Glycolid:

$$\underbrace{2HO.C_6H_2O_8}_{\text{Tartronsäure}} = \underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glycolid}} + C_2O_4 + 2HO.$$

Wie man sieht, sind seine Eigenschaften sehr verschieden von denen des gleich zusammengesetzten Glyoxals, indess sehr ähnlich denen des später zu beschreibenden homologen Lactids, welches letztere sich zu der Oxypropionsäure gerade so verhält, wie das Glycolid zur Oxyessigsäure.

---

weniger an. Der gefundene Procentgehalt an Wasserstoff beträgt 1,08; der von Debus auf seine Formel mit 2 At. Wasserstoff berechnete ist gleich 0,67. Obige Formel mit 3 Atom Wasserstoff verlangt 1,00 Proc. Wasserstoff.

Durch lange anhaltendes Kochen mit Wasser geht das Glycolid unter Aufnahme von Wasser in Oxyessigsäure über:

$$\underbrace{\left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\O\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Glycolid}} + 2HO = \underbrace{HO\left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Oxyessigsäure.}}$$

Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheint es partiell diese Veränderung zu erleiden, denn während es frisch und gut ausgewaschen geschmacklos ist, nimmt es beim Trocknen einen schwach sauren Geschmack an. Rascher geschiet die Umwandlung des Glycolids in Oxyessigsäure durch Digeriren mit heisser, wässeriger Kalilauge, worin es sich leicht löst.

Das Glycolid löst sich auch in Ammoniak auf, wenn man es damit erwärmt, wird aber dadurch nicht in oxyessigsaures Ammoniumoxyd, sondern in Oxyacetoxylamid verwandelt:

$$\underbrace{\left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\O\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Glycolid}} + H_3N = \underbrace{\left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\HO_2\end{Bmatrix}\right).C_2O_2, H_2N}_{\text{Oxyacetoxylamid.}}$$

Mit der Amidoessigsäure ist neben vielen anderen Verbindungen (vergl. S. 664) auch die Glycolamid genannte Substanz isomer. Man erhält dieselbe durch Erhitzen von trocknem, saurem tartronsaurem Ammoniumoxyd im Oelbade. Wenn die Temperatur 150° C. erreicht hat, so schmilzt dasselbe, und entbindet unter Aufschäumen eine grosse Menge Kohlensäure. Nach einiger Zeit lässt die Gasentwikelung nach, und wenn man alsdann die Operation unterbricht, so hat man einen dicken farblosen, deliquescirenden Syrup, welcher wahrscheinlich aus oxyessigsaurem Ammoniumoxyd besteht. Erhitzt man noch eine oder zwei Stunden länger, so überzieht sich der Hals der Retorte mit Krystallen von kohlensaurem Ammoniumoxyd (wohl in Folge einer secundären Zersetzung), und man behält in dem Bauch der Retorte eine beim Erkalten zu einer bräunlichen, krystallinischen Masse gestehende Substanz, aus welcher durch Auskochen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren das Glycolamid in schönen, farblosen Krystallen leicht gewonnen wird.

Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur wenig löslich, hat einen faden, schwach süsslichen Geschmack, effloreseirt beim Krystallisiren, und bildet dann ähnliche Verzweigungen wie der Salmiak. Seine Lösung reagirt schwach sauer, fällt weder Platinchlorid, noch irgend ein anderes Metallsalz; mit Kali entwickelt es beim Erhitzen reichlich Ammoniak, und verwandelt sich damit in oxyessigsaures Kali.

Das Glycolamid ist demnach das Amid der Oxyessigsäure, nämlich Oxyacetoxylamid: $\left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, H_2N$.

Seine Bildung, sowie die intermediäre des oxyessigsauren Ammoniumoxyds aus dem sauren tartronsauren Ammoniak wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_6H_3O_8}_{\text{saures tartronsaures Ammoniumoxyd}} = \underbrace{H_4NO . \left(C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right) C_2O_3}_{\text{oxyessigsaures Ammoniumoxyd}} + C_2O_4;$$

$$\underbrace{H_4NO . \left(C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right) C_2O_3}_{\text{oxyessigsaures Ammoniumoxyd}} = \underbrace{\left(C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right) C_2O_2, H_2N}_{\text{Oxyacetoxylamid}} + 2HO.$$

Acetoxylsulfhydrat.

Von **Kekulé** (1854) entdeckt, und **Thiacetsäure** genannt.

Zusammensetzung: $C_4H_4O_2S_2 = HS . (C_2H_3)C_2O_2, S.$ — Es ist, wie letztere Formel ausspricht, das Sulfhydrat des Acetoxylradicals, welches wir hier unzweideutig die Rolle eines einfachen Elementes spielen sehen. Es besitzt, wie die Essigsäure, mit der sie ganz ähnliche Zusammensetzung hat, deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften, und bildet mit den basischen Oxyden, unter Ausscheidung von Wasser, Sulfosalze, die sich den Mercaptiden an die Seite stellen lassen, wie überhaupt das Acetoxylsulfhydrat sich von dem Aethylsulfhydrat (Mercaptan) nur dadurch unterscheidet, dass es ein negativeres Radical enthält, und dass deshalb der Charakter der Säure bei ihm deutlicher hervortritt.

Die Thiacetsäure ist eine farblose, in Wasser und besonders in warmem Wasser, noch leichter in Alkohol lösliche Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem, an Essigsäure und zugleich an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch. Sie ist schwerer als Wasser, und hat bei + 10°C. 1,074 specif. Gewicht, welches dem des Essigsäurehydrats sehr nahe kommt. Sie siedet bei 93° C., und destillirt unverändert über; wird bei — 17°C. noch nicht fest. Dieses Verhalten giebt ein einfaches Mittel an die Hand, aus dem Theil der rohen Thiacetsäure, welcher bei der ersten fractionirten Destillation zurückbleibt, und neben Thiacetsäure viel Essigsäurehydrat enthält, erstere von dem grössten Theil des letzteren zu befreien, indem man dieses nämlich ausfrieren lässt, und die flüssig bleibende Thiacetsäure abgiesst. Ihre Dampfdichte, nach dem Verfahren von **Dumas** und zwar bei 180° C. bestimmt, ist gleich 2,465 gefunden (**Ulrich**). Die auf 4 Vol. berechnete Dampfdichte müsste 2,031 betragen. Die Differenz ist Folge einer theilweisen Zersetzung, welche die Säure schon bei obiger Temperatur erfährt. **Ulrich** hat ferner gefunden, dass die Dampfdichte der Thiacetsäure, wenn man sie bei einer ihren Siedepunkt etwa nur 30° C. übersteigenden Temperatur bestimmt, beträchtlich höher ausfällt. Eine bei 125° C. ausgeführte Bestimmung ergab die Dampfdichte gleich 3,04. Es verhält sich demnach die Thiacetsäure auch in dieser Beziehung der Essigsäure ganz analog (vergl. S. 607).

Die Darstellung der Thiacetsäure gelingt nach **Kekulé** leicht durch

Behandlung von Dreifach- oder Fünffach-Schwefelphosphor*) mit Essigsäurehydrat; gewönliche wässerige Essigsäure kann dazu nicht benutzt werden, weil der Schwefelphosphor sich mit dem Wasser grösstentheils in Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure resp. Phosphorsäure zerlegen würde. Man verfährt dabei nach Ulrich am besten auf folgende Weise: äquivalente Mengen fein gepulverten Schwefelphosphors und Eisessigs werden in einer geräumigen Retorte innig gemengt, deren aufwärts gekehrter Hals mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden ist. Bei gelindem Erhitzen derselben entweicht zuerst Schwefelwasserstoff, welcher von etwas Wasser herrühren mag, das der Eisessig meist noch beigemengt enthält. Dabei schäumt die Masse unter starker Wärmeentwickelung auf, und steigt leicht über, wenn man nicht rasch die Kohlen entfernt. Nach etwa zweistündiger Einwirkung setzt man die Retorte mit nun abwärts gekehrtem Halse in das obere Ende des Kühlapparates ein und destillirt. Es geht alsdann in die Vorlage eine röthlich gefärbte Flüssigkeit über, die aus einem Gemenge von Essigsäure und Thiacetsäure besteht, und ausserdem noch aufgelösten Schwefel enthält. In der Retorte bleibt eine zähe schwarze Masse zurück, die zum Theil aus geschmolzenem Schwefel besteht. Durch Auslaugen derselben mit heissem Wasser entseht eine schöne dunkelrothe Lösung, die reich an Phosphorsäure ist. — Aus jenem Destillat gewinnt man die Thiacetsäure durch oft wiederholte fractionirte Destillation rein und von constantem Siedepunkt (93°C.).

Die Thiacetsäure erleidet durch anhaltendes Erhitzen in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 180° bis 200°C. eine theilweise Zersetzung, wie man schon daraus erkennt, dass sich daraus nachher beim Erkalten Schwefelkrystalle ausscheiden, und dass beim Oeffnen der Röhre viel Schwefelwasserstoff entweicht. Destillirt man die rückständige Flüssigkeit, so geht bei 120°C. ein eigenthümlich riechendes, flüssiges Product über, welches in Wasser untersinkt und sich allmälig damit zersetzt. Ulrich fand darin nur 6 Procent Schwefel, die Thiacetsäure enthält davon 27 Procent. Es enthält vielleicht Acetoxyl, $(C_2H_3)\,C_2O_2$, mit noch etwas unveränderter Thiacetsäure gemengt. — Durch Chlorgas wird die Säure unter bedeutender Erwärmung und Bildung von Chlor-

*) Kekulé bereitet denselben ganz gefahrlos durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphem Phosphor, nach Atomverhältnissen zuvor innig gemischt, in einem mit Kohlensäure gefüllten kleinen Kolben. Dieser darf von der Mischung nur etwa zur Hälfte gefüllt sein; er wird am besten bis an den Hals in ein Sandbad gesteckt, und während man dieses erhitzt, wird fortwährend trockne Kohlensäure in den Kolben eingeleitet. Wenn die Temperatur so hoch gestiegen ist, dass der Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen, so erfolgt starke Wärmeentwickelung und Entflammung. Man nimmt alsdann das Sandbad vom Feuer, und lässt den Kolben mit seinem Inhalt darin erkalten. Beim Zerschlagen des Gefässes stellt sich der Schwefelphosphor als graugelbe, krystallinische Masse dar, in deren Drusenräumen sich kleine Krystalle finden. Es muss in sehr gut schliessenden Gefässen aufbewahrt werden.

schwefel, Salzsäure und Acetoxylchlorid zersetzt. — Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf die Thiacetsäure; aber bei gelindem Erhitzen bewirkt sie eine Explosion und totale Zerstörung derselben. Rauchende Salpetersäure bewirkt diese Zersetzung schon in der Kälte. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie unter starker Wärmeentwikelung und Entbindung von Schwefelwasserstoffgas und später von schwefliger Säure, während sich gleichzeitig Schwefel abscheidet. — Fünffach-Chlorphosphor wirkt ebenfalls lebhaft darauf ein, und zerlegt sich damit in Phosphorsulfochlorid, Acetoxylchlorid und Chlorwasserstoff.

Thiacetsaure Salze. — Sie lassen sich theils durch Auflösen der betreffenden Metalloxyde oder kohlensauren Salze in Thiacetsäure, theils durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mit den schwefelsauren Metalloxyden erhalten. Sie sind fast alle mehr oder weniger leicht in Wasser, wie auch in Alkohol löslich, und daraus krystallisirt zu erhalten. Sie sind übrigens durchweg viel unbeständiger, wie die correspondirenden essigsauren Verbindungen (Ulrich).

Acetoxylsulfid-Kalium, $KS.C_4H_3O_2S$, erhält man leicht durch Eintragen von Thiacetsäure in eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kali, und scheidet sich nach dem Abdampfen im Wasserbade in kleinen farblosen Krystallen aus, die sich durch Auspressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreien, und durch Umkrystallisiren reinigen lassen. Es ist leicht löslich wie in Wasser so auch in Alkohol, und verträgt 100° C., ohne zersetzt zu werden.

Acetoxylsulfid-Natrium, $NaS.C_4H_3O_2S + HO$, auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung dargestellt, schiesst in farb- und geruchlosen Kryställchen an, die auch in Alkohol leicht löslich sind. Das Salz lässt sich nicht durch Auflösen von Natrium in der Säure rein erhalten, da in Folge der dabei eintretenden Wärmeentwikelung auch bei sorgfältiger Abkühlung eine partielle Zersetzung erfolgt, die schon durch den Geruch nach frei werdendem Schwefelwasserstoff angezeigt wird. Aus der Auflösung des so enthaltenen Krystallbreies im Wasser krystallisirt beim Eindampfen grösstentheils essigsaures Natron aus.

Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man trocknes Ammoniakgas in möglichst entwässerte Thiacetsäure leitet. Beide vereinigen sich unter Bildung starker weisser Nebel, und die Verbindung setzt sich aus der Flüssigkeit in schönen weissen Kryställchen ab, die äusserst zerfliesslich sind.

Acetoxylsulfid-Baryum: $BaS.C_4H_3O_2S + 3HO$. Wenn man die durch Eintragen der Säure in Aetzbarytlösung bis zur schwach sauren Reaction erhaltene Lösung im Wasserbade eindampft, so bekommt man das Salz in farblosen Krystallen, die dem orthorhombischen System angehören, und denen des Schwerspaths ähnlich sehen. Es wird durch

mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten, ist in Alkohol löslich, und verliert bei 100° C. nur einen Theil des Krystallwassers. Die Lösung reagirt neutral und schmeckt süsslich.

Acetoxylsulfid-Strontium: $SrS.C_4H_3O_2S + 2HO$. Wie das Baryumsalz dargestellt, bildet farblose Krystalle des rhombischen Systems, die eine Temperatur von 120° C. vertragen, ohne zersetzt zu werden.

Acetoxylsulfid-Calcium: $CaS.C_4H_3O_2S + 2HO$. Durch Auflösen von frisch gefälltem und in Wasser vertheiltem kohlensaurem Kalk in Thiacetsäure und Abdampfen der Salzlösung zur Trockne erhält man einen Krystallbrei, aus dessen wässeriger Lösung durch Umkrystallisiren das Salz in farb- und geruchlosen Kryställchen anschiesst, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Das **Magnesiumsalz** ist eine zähe, gefärbte, zerfliessliche Masse, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Acetoxysulfid-Blei, $PbS.C_4H_3O_2S$, wird durch Fällen einer wässerigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Thiacetsäure als gelblicher, käsiger Niederschlag erhalten, der sich in heissem Wasser, wie auch in Alkohol leicht löst. Auf die eine oder andere Weise umkrystallisirt, erhält man es in feinen, seideglänzenden, farblosen Nadeln, die sich sowohl trocken, wie auch in Lösung, besonders leicht in der Wärme unter Bildung von Schwefelblei zersetzen.

Wird trockenes **Quecksilberoxyd** mit Thiacetsäure versetzt, so erwärmt sich die Masse so stark, dass ein Theil der Säure sich verflüchtigt, und das erzeugte Quecksilbersalz unter Bildung von Schwefelquecksilber theilweise wieder zerlegt wird. Durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Acetoxylsulfid-Kalium erhält man das Acetoxylsulfid-Quecksilber als starken weissen Niederschlag. Doch geht die weisse Farbe sehr bald in Schwarz über, indem sich die Verbindung unter Bildung von Schwefelquecksilber zerlegt.

Die wässerige Lösung des Acetoxylsulfid-Kaliums erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd eine weisse unlösliche Silberverbindung, die indessen fast im Moment ihrer Bildung sich zerlegt und dabei schwarz wird. Auch das Kupfersalz lässt sich nicht rein gewinnen.

Acetoxylsulfid-Aethyl, $C_4H_5S.(C_2H_3)C_2O_2S$ (Thiacetsäureäther), entsteht durch Einwirkung von essigsaurem Aethyloxyd auf Fünffach-Schwefelphosphor. Die Einwirkung ist äusserst heftig. Es ist eine auf Wasser schwimmende, darin unlösliche Flüssigkeit, riecht dem Essigäther ähnlich, jedoch stark an Schwefelwasserstoff erinnernd, siedet bei etwa 80° C.

Das **Acetoxylsulfid,** $(C_2H_3)C_2O_2S$, hat Kekulé durch Behandlung von Fünffach-Schwefelphosphor mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Beide wirken in der Kälte kaum auf einander ein, aber bei gelindem Er-

wärmen tritt eine lebhafte Reaction ein, und bei nachheriger Destillation geht Acetoxylsulfid als farbloses Liquidum über. Sein Geruch ist dem des Sulfhydrats ähnlich. Es siedet bei etwa 121°C., sinkt anfangs in Wasser unter, löst sich dann aber allmälig unter Zersetzung darin auf, wobei Acetoxylsulfhydrat und Essigsäurehydrat entstehen: $2[(C_2H_3)C_2O_2,S] + 2HO = HS.(C_2H_3)C_2O_2S + HO.(C_2H_3)C_2O_2,O$.

Acetoxylchlorid.

Methylcarbondioxychlorid, Acetyldioxychlorid; auch Chloracetyl genannt. Ist 1853 von Gerhardt entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_3O_2Cl = (C_2H_3)C_2O_2,Cl$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Seine Dämpfe reizen stark die Augen und die Lunge. Es raucht schwach an der Luft, indem es durch die Feuchtigkeit derselben eine langsame Zersetzung erleidet, siedet bei 55°C. Sein specif. Gewicht beträgt 1,1072 bei 16°C. oder 1,1305 bei 0°C. (H. Kopp). seine Dampfdichte ist gleich 2,87 gefunden (ber. 2,72).

Nach Gerhardt erhält man das Acetoxylchlorid durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trocknes gepulvertes essigsaures Kali im Sinne der folgenden Gleichung:

$$3\underbrace{[KO.(C_2H_3)C_2O_2,O]}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{PO_2Cl_3}_{\text{Phosphoroxychlorid}} = 3\underbrace{[(C_2H_3)C_2O_2,Cl]}_{\text{Acetoxylchlorid}} + \underbrace{3KO.PO_5}_{\text{Phosphorsaures Kali}}$$

Durch den Tubulus einer, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Retorte, worin sich geschmolzenes, hernach fein gepulvertes essigsaures Kali befindet, lässt man mittelst einer unten zur feinen Spitze ausgezogenen und durch einen Kork eingesetzten Trichterröhre Phosphoroxychlorid tropfenweise zufliessen, der Gewichtsmenge nach etwa die Hälfte vom angewandten Kalisalze. Die Einwirkung ist sehr lebhaft und die dabei stattfindende Temperaturerhöhung so beträchtlich, dass der grösste Theil des Productes ohne äussere Erwärmung überdestillirt. Um das gewonnene Acetoxylchlorid von beigemengtem Phosphoroxychlorid zu befreien, muss es noch ein- oder zweimal über neues trocknes essigsaures Kali rectificirt werden. Man darf jedoch diese Rectification über essigsaures Kali unnöthiger Weise nicht zu oft wiederholen, weil dabei jedesmal ein Theil des Acetoxylchlorids in wasserfreie Essigsäure übergeht, die in Folge der Bildung von wasserfreiem, saurem essigsaurem Kali erst bei verhältnissmässig ziemlich hoher Temperatur überdestillirt, und daher jedesmal gesondert aufgefangen werden kann. Das flüchtige Destillat wird schliesslich noch für sich mit eingesenktem Thermometer rectificirt, und der bei 55°C. übergehende Theil als reines Acetoxylchlorid gesammelt. Um sich zu überzeugen, dass dasselbe völlig frei von Phos-

phoroxychlorid sei, löst man etwas davon in Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak und fügt schwefelsaure Magnesia hinzu. Es darf dann keine Trübung von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak eintreten.

Jener Verlust durch Bildung von wasserfreier Essigsäure wird vermindert, wenn man, anstatt das Phosphoroxychlorid zu dem essigsauren Kali zu bringen, letzteres nach und nach jenem hinzufügt (Ritter), was sich jedoch ohne Verlust bei Verarbeitung grösserer Mengen schwierig bewerkstelligen lässt. — In grosser Menge erhält man das Acetoxylchlorid durch Zersetzung des Essigsäurehydrats mittelst Fünffach-Chlorphosphor, welche sich, zu gleichen Atomen zusammengebracht, in 1 At. Acetoxylchlorid, 1 At. Phosphoroxychlorid und 1 At. Chlorwasserstoff umwandeln (Ritter):

$$\underbrace{HO.(C_2H_3)C_2O_2,O}_{\text{Essigsäurehydrat}} + PCl_5 = \underbrace{(C_2H_3)C_2O_2,Cl}_{\text{Acetoxylchlorid}} + PO_2Cl_3 + HCl.$$

Man giesst zu diesem Zwecke auf den in einer tubulirten Retorte befindlichen Fünffach-Chlorphosphor durch eine mit Kork eingefügte, unten verengte Trichterröhre in kleinen Portionen Essigsäurehydrat (in dem Gewichtsverhältnisse von 2 Thln. des letzteren auf 7 Thle. Chlorphosphor). Bei jedem neuen Zusatz erfolgt Aufbrausen, von entweichendem Chlorphosphor herrührend; zugleich destillirt ein grosser Theil des gebildeten Acetoxylchlorids über. Den Rest nebst dem erzeugten Phosphoroxychlorid treibt man schliesslich durch gelindes Erwärmen in die Vorlage über, und trennt die beiden flüssigen Producte durch fractionirte Destillation mit eingesenktem Thermometer, was sich ziemlich leicht ausführen lässt, da ihre Siedetemperaturen (Phosphoroxychlorid siedet bei 110°C.) weit auseinander liegen. Das dabei für sich gesammelte acetoxylchloridhaltige Phosphoroxychlorid lässt sich mit Vortheil noch zur Darstellung von wasserfreier Essigsäure (durch wiederholtes Destilliren über trocknes essigsaures Kali) benutzen. Uebrigens dürfte es kaum möglich sein, durch blosse fractionirte Destillation das Acetoxylchlorid absolut frei von Phosphoroxychlorid zu erhalten. — Die nämliche Zersetzung, wie das Essigsäurehydrat, erleidet auch die wasserfreie Essigsäure durch Fünffach-Chlorphosphor, mit dem Unterschiede, dass dabei Salzsäure nicht auftritt: $2[(C_2H_3)C_2O_3] + PCl_5 = 2[(C_2H_3)C_2O_2,Cl] + PO_2Cl_3$.

Am leichtesten und in grösster Menge gewinnt man das Acetoxylchlorid nach Béchamp mittelst des Dreifach-Chlorphosphors aus dem Essigsäurehydrat, wenn man beide im Gewichtsverhältnisse von 7 Thln. zu 6 Thln. in einer Retorte kalt mischt, dann im Wasserbade auf 40°C. erhitzt, wobei Chlorwasserstoffsäuredämpfe in reichlicher Menge entweichen und zuletzt die Mischung, wenn die Entbindung derselben aufhört, über freiem Feuer destillirt. Bei gelinder Wärme geht das gebildete Acetoxylchlorid über, welches durch einmalige Rectification völlig rein zu erhalten ist; der feste Rückstand besteht aus weisser phosphoriger Säure, die erst über 100°C. unter Ausscheidung von rothem

Phosphor zersetzt wird. Jene Umwandlung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2[HO.(C_2H_3)C_2O_3]}_{\text{Essigsäurehydrat}} + PCl_3 = \underbrace{2[(C_2H_3)C_2O_2, Cl]}_{\text{Acetoxylchlorid}} + \underbrace{HPO_4}_{\text{phosphorige Säure}} + HCl$$

Noch leichter als das Essigsäurehydrat wird die wasserfreie Essigsäure durch Dreifach-Chlorphosphor in Acetoxylchlorid umgewandelt, wie nach Béchamp daraus hervorgeht, dass in einem Gemenge von wasserfreier Essigsäure und Essigsäurehydrat ersteres durch Dreifach-Chlorphosphor zuerst zersetzt wird:

$$3[(C_2H_3)C_2O_3] + PCl_3 = 3[(C_2H_3)C_2O_2, Cl] + PO_3.$$

Gleichwie das Acetoxylchlorid sich auf die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure zurückführen lässt, zu dem es in ähnlicher Beziehung steht, wie das Uranylchlorid, $(U_2O_2)Cl$, zu dem Uranyloxyd, $(U_2O_2)O$, so kann man es andererseits auch als Aldehyd (Methylhydrocarbonoxyd), $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$, auffassen, dessen eines Wasserstoffatom durch Chlor substituirt ist:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2Cl = \underbrace{(C_2H_3)C_2O_2, Cl}_{\text{Acetoxylchlorid}} + HCl.$$

In der That wird Aldehyd, wie Wurtz unlängst nachgewiesen hat, wenn man es in einen grossen, mit troknem Chlor gefüllten Ballon bringt, unter Absorption des Chlors in Acetoxylchlorid umgewandelt. Gleichzeitig bildet sich jedoch dabei noch ein anderer flüssiger Körper, welcher zwischen 120° und 130° C. siedet, und dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_8H_7ClO_4$ entspricht. Wahrscheinlich ist diese Verbindung nicht ein directes Zersetzungsproduct des Aldehyds selbst, sondern einer polymeren Modification desselben.

Durch längere Behandlung des Acetoxylchlorids mit trocknem Chlor geht dasselbe in Chloracetoxylchlorid, $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right) C_2O_2, Cl$, über. — Mit Wasser zerlegt es sich, wie schon angegeben, leicht in Essigsäure und Salzsäure. Giesst man einige Tropfen Acetoxylchlorid in Wasser, so sinken sie zuerst darin zu Boden und lösen sich dann rasch auf, wobei sie beständig auf- und niederfahren. Bringt man umgekehrt einige Tropfen Wasser zu Acetoxylchlorid, so erfolgt eine so heftige Einwirkung, dass die Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert wird. — Ammoniak wirkt ebenfalls mit grosser Energie darauf ein, wahrscheinlich unter Bildung von Acetoxylamid.

Wird Acetoxylchlorid mit metallischem Zink in einer verschlossenen Röhre gelinde erwärmt, so wird das Metall lebhaft angegriffen, und bekleidet sich mit einer braunen, theerartigen Substanz. Auf nachherigen

Zusatz von Wasser zu diesem Product scheiden sich braune Flocken aus, die sich beim Erwärmen zu einer braunen, pechartigen Masse vereinigen und zugleich entwickelt sich ein eigenthümlicher, ätherartiger Geruch. Welche Verbindungen hierbei neben Chlorzink, welches in der wässerigen Flüssigkeit enthalten ist, entstehen, und welcher Substanz der ätherartige Geruch angehört, ist noch zu ermitteln.

Uebergiesst man Schwefelblei mit Acetoxylchlorid, so erfolgt eine lebhafte Einwirkung, und es destillirt eine farblose Flüssigkeit über von unangenehmem, an Katzenurin erinnerndem Geruch, wahrscheinlich Acetoxylsulfid: $(C_2H_3)C_2O_2, S$. Dieselbe löst sich in Wasser, und diese wässerige Lösung fällt Quecksilberchlorid zuerst weiss, dann gelb. Durch Alkali wird der Niederschlag geschwärzt.

Chloracetoxylchlorid.

Chlormethylcarbondioxychlorid; Zweifach-gechlortes Aldehyd; — 1857 von Wurtz entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_2Cl_2O_2 = \left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, Cl$. — Diese dem Acetoxylchlorid sehr ähnliche flüchtige Flüssigkeit entsteht, wenn jenes in grossen Ballons der Einwirkung von trocknem Chlorgas ausgesetzt wird. Die Aufnahme von Chlor und die dadurch erfolgende Entfärbung geht im Sonnenlichte rasch, im zerstreuten Lichte binnen 24 Stunden vor sich. Beim Oeffnen der Gefässe entweicht eine reichliche Menge salzsaurer Dämpfe. Die erhaltene Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, wobei das Thermometer allmälig von 55°C. auf 200°C. steigt. Durch wiederholte fractionirte Destillation lässt sich daraus ein bei 100° bis 105°C. siedendes Product isoliren, das einfach-gechlorte Acetoxylchlorid.

Es ist ein farbloses Liquidum von reizendem Geruche, welches an der Luft schwache weisse Dämpfe ausstösst, und sich mit Wasser rasch und unter Wärmeentwickelung in Salzsäure und Monochloressigsäure verwandelt. Es hat 1,495 specif. Gewicht bei 0°C., siedet bei circa 105°C. — In Berührung mit Alkohol wird es leicht zersetzt unter Bildung von monochloressigsaurem Aethyloxyd. — Trocknes Ammoniakgas wird rasch davon absorbirt unter Bildung von Monochloracetoxylamid und Chlorammonium.

Trichloracetoxylchlorid.

Trichlormethylcarbondioxychlorid: Trichloracetyldioxychlorid; Chloraldehyd. — 1844 von Malaguti entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4Cl_4O_2 = (C_2Cl_3)\,C_2O_2, Cl$. — Das Trichloracetoxylchlorid lässt sich als Aldehyd, $C_4H_4O_2$, betrachten, worin die vier Wasserstoffatome durch Chlor substituirt sind, weshalb es auch

Chloraldehyd genannt worden ist. Es ist zwar noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen, dass es direct aus dem Aldehyd durch Einwirkung von Chlor erhalten werden kann; indessen macht es die Bildungsweise des Acetoxylchlorids aus dem Aldehyd und die des Monochloracetoxylchlorids aus Acetoxylchlorid sehr wahrscheinlich, dass es unter den schwerer flüchtigen Producten dieser Zersetzung enthalten sei. Auch zeigt es in seinen Eigenschaften und chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den beiden letztgenannten Verbindungen.

Es ist ein klares, farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum von unerträglichem, stechendem Geruch, hat 1,603 specif. Gewicht bei 18°C., siedet bei 118°C. Seine Dampfdichte beträgt 6,32 (**Malaguti**) (ber. 6,28). Auf die Zunge gebracht, erzeugt es zuerst ein Gefühl von Trockenheit, hernach ein brennendes Gefühl und hinterlässt schliesslich einen weissen Fleck. Trocknes Lackmuspapier wird nicht dadurch verändert, feuchtes dagegen augenblicklich stark geröthet.

Das Trichloracetoxylchlorid entsteht durch Destillation des Trichlormethylcarbonoxydichlorids (des fünffach-gechlorten Aethyloxyds), indem 2 At. desselben sich dabei in 1 At. Trichloracetoxylchlorid und 1 At. Trichlormethylcarbonchlorid (sogenanntes Kohlensesquichlorid) umwandeln:

$$\underbrace{2[(C_2Cl_3)C_2OCl_2]}_{\text{Trichlormethylcarbonoxydichlorid}} = \underbrace{(C_2Cl_3)C_2O_2,Cl}_{\text{Trichloracetoxylchlorid}} + \underbrace{(C_2Cl_3)C_2Cl_3}_{\text{Trichlormethylcarbonchlorid.}}$$

Durch wiederholte Rectification des flüssigen Theils des Destillats kann das Trichloracetoxylchlorid von dem festen und weniger flüchtigen Chlorkohlenstoff getrennt werden, und ist als rein zu betrachten, wenn es sich vollkommen in Wasser löst.

Wie das Aldehyd und essigsaure Aethyloxyd, so sind auch die entsprechenden Chlorverbindungen, nämlich das Trichloracetoxylchlorid und das trichloressigsaure Perchloräthyloxyd metamer. Erhitzt man letzteres zum Sieden und treibt die Dämpfe wiederholt durch eine zum schwachen Glühen erhitzte Glasröhre, so verwandelt es sich durch eine metamerische Umsetzung seiner Elemente ohne Bildung irgend eines Nebenproductes geradezu in Trichloracetoxylchlorid (vergl. S. 646):

$$\underbrace{C_4Cl_5O \,.\, (C_2Cl_3)C_2O_3}_{\text{Perchloressigäther}} = \underbrace{2[(C_2Cl_3)C_2O_2,Cl)]}_{\text{Trichloracetoxylchlorid.}}$$

Unter ganz ähnlichen Verhältnissen geht das Trichloracetoxylchlorid auch noch aus anderen gechlorten Aetherarten, z. B. dem Perchlorkohlensäureäther, dem Perchloroxaläther, Perchlorameisenäther u. s. w. hervor, wie an den betreffenden Stellen erörtert ist.

In Berührung mit **Wasser** verwandelt sich das Trichloracetoxylchlorid in Trichloressigsäure und Salzsäure: $(C_2Cl_3)C_2O_2,Cl + 2HO = HO.(C_2Cl_3)C_2O_3 + HCl$. — **Alkohol** bewirkt eine analoge Zersetzung

unter starker Erwärmung, wobei neben Salzsäure trichloressigsaures Aethyloxyd entsteht. — Ammoniak erzeugt damit Trichloracetoxylamid und Chlorammonium; Phosphorwasserstoff die entsprechende Phosphorverbindung: $\left.\begin{matrix}(C_2Cl_3)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}P$ und Chlorwasserstoff.

Die zwischen dem Monochloracetoxylchlorid und dem Trichloracetoxylchlorid liegende intermediäre Verbindung, das Dichloracetoxylchlorid, ist bis jetzt nicht dargestellt. Man könnte seiner Zusammensetzung nach das sogenannte Chloral, $C_4HCl_3O_2$, als solches ansprechen, allein die Eigenschaften desselben sind dieser Vorstellung so wenig günstig, dass sie ihr vielmehr widersprechen. Allerdings scheint das Chloral zum Aldehyd in naher Beziehung zu stehen, und man darf es vielleicht als Aldehyd betrachten, in dessen Methyl die drei Wasserstoffatome durch Chlor substituirt sind:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \text{ Aldehyd (Methylhydrocarbonoxyd);}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \text{ Chloral (Trichlormethylhydrocarbonoxyd).}$$

Die Zusammensetzung jenes mit dem Chloral isomeren Dichloracetoxylchlorids würde durch die rationelle Formel: $\left(C_2\begin{Bmatrix}H\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, Cl$ auszudrücken sein.

Acetoxylbromid.

Methylcarbondioxybromid; Acetyldioxybromid. — Von Ritter entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_3O_2Br = (C_2H_3)C_2O_2, Br$. — Es ist eine farblose, an der Luft sich augenblicklich gelb färbende, stark rauchende Flüssigkeit, welche bei 81° C. siedet, die Haut gelb färbt und ihr einen lange haftenden, dem Phosphorwasserstoff ähnlichen Geruch mittheilt.

Man erhält die Verbindung durch Zusammenbringen von 1 Thl. Essigsäurehydrat mit 7 Thln. Fünffach-Bromphosphor, welches Verhältniss annähernd gleichen Aequivalenten entspricht. Man beobachtet dabei die nämlichen Erscheinungen, wie beim Zusammenkommen von Essigsäurehydrat mit Fünffach-Chlorphosphor, und verfährt genau wie S. 663 beim Acetoxylchlorid beschrieben ist. Die Zersetzungsproducte sind hier Acetoxylbromid, Phosphoroxybromid und Bromwasserstoffsäure.

Durch Wasser wird das Acetoxylbromid, der Chlorverbindung analog, schnell in Bromwasserstoff und Essigsäure zersetzt.

Acetoxyljodid.

Methylcarbondioxyjodid; Acetyldioxyjodid. — 1857 von Fr. Guthrie entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_3O_2J = (C_2H_3)C_2O_2,J$. — Es ist eine braune, durchsichtige Flüssigkeit von sehr erstickendem Geruch und intensiv saurem, ätzendem Geschmack. Die braune Farbe ist ihm eigenthümlich, und beruht nicht auf einem Gehalt von freiem Jod, denn sie lässt sich durch Schütteln mit Quecksilber nicht beseitigen. Es raucht stark an der Luft, hat 1,99 specif. Gewicht bei 17°C., siedet bei 108°C., erleidet jedoch dabei eine partielle Zersetzung, daran erkennbar, dass Jodwasserstoffsäure entweicht, und schliesslich ein jodhaltiger fester Körper zurückbleibt.

Die Darstellung desselben geschieht auf folgende Weise: 1 Aeq. trockner Phosphor (1 Thl.) wird in einem langhalsigen Kolben mit etwas weniger als 2 Aeq. wasserfreier Essigsäure ($3^3/_4$ Thln.) übergossen, welchem Gemisch man alsdann etwas mehr als 2 Aeq. trockenen Jods ($9^1/_2$ Thln.) allmälig in kleinen Portionen hinzusetzt, worauf man zuletzt den Kolben erwärmt, bis die Einwirkung beendet ist. Die Flüssigkeit, welche noch freies Jod enthält, wird in eine Retorte gegossen, deren aufwärts gekehrter Hals mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden ist, und so mit ein paar hineingeworfenen Stückchen trocknen Phosphors einige Minuten im Sieden erhalten. Man kehrt hierauf den Hals der Retorte wieder nach unten, und destillirt die Flüssigkeit in ein vorgelegtes, gut abgekühltes, trocknes Gefäss. Der grösste Theil derselben geht bei 108°C. über; erst ganz gegen Ende der Destillation steigt die Temperatur auf 120°C. Das Destillat wird mit Quecksilber heftig geschüttelt, bis es durchsichtig ist, dann rasch abgegossen und rectificirt, wobei man das bei 108°C. Uebergehende besonders auffängt.

Bei Anwendung der obigen Gewichtsverhältnisse erhält man 1 At. Phosphorjodür, PJ_2, welches sich mit 2 At. wasserfreier Essigsäure in 2 At. Acetoxyljodid und ein hypothetisches Phosphoroxyd, PO_2, zerlegt, wovon je 3 At. sogleich in 2 At. wasserfreie phosphorige Säure und 1 At. Phosphor zerfallen. Folgende Gleichung möge diese Zersetzung veranschaulichen:

$$\underbrace{6[(C_2H_3)C_2O_2,O]}_{\text{Essigsäureanhydrid}} + 3PJ_2 = \underbrace{6[(C_2H_3)C_2O_2,J]}_{\text{Acetoxyljodid}} + 2PO_3 + P.$$

Das Acetoxyljodid wird durch **Wasser** augenblicklich und mit Heftigkeit zersetzt, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Essigsäure. — **Zink** und **Natrium** zerlegen es schon bei gewöhnlicher Temperatur, **Quecksilber** im directen Sonnenlichte. Dabei entstehen Jodmetalle und, ohne dass permanente Gase frei werden, flüssige Producte von unbekannter Zusammensetzung, welche in Aether löslich sind, und in Berührung mit Luft, wahrscheinlich unter Sauerstoffabsorption, rasch erhärten. Sie verdienen genauer studirt zu werden.

Acetylchlorid.

Methylcarbonchlorid; zweifach-gechlortes Aethylchlorür. Zusammensetzung: $C_4H_3Cl_3 = (C_2H_3)C_2Cl_3$. — Diese Verbindung reiht sich unmittelbar an das S. 184 ff. beschriebene Chloräthylchlorür, und ist wie dieses ein Substitutionsproduct des Aethylchlorürs, durch Austausch von 2 At. Wasserstoff gegen 2 At. Chlor entstanden.

Betrachtet man das Aethylchlorür nach der S. 567 ff. entwickelten Hypothese als Methyldihydrocarbonchlorür, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2Cl$, so erscheint das Chloräthylchlorür als Methylhydrocarbondichlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2Cl_2$, und das zweifach-gechlorte Aethylchlorür als Methylcarbonchlorid $(C_2H_3)C_2Cl_3$. Letzteres gehört nach seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten in die Reihe der Acetylverbindungen. — Es ist isomer mit der S. 362 als Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff beschriebenen Substanz, welche durch Behandlung des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs mit Chlor erhalten wird. Beide geben sich indess durch ihr chemisches Verhalten als durchaus verschiedene Körper leicht zu erkennen.

Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, mit Alkohol mischbares Liquidum von angenehmem, dem Oel des ölbildenden Gases ähnlichem Geruche, siedet bei 75°C. Sein specif. Gewicht beträgt 1,372 bei 16°C., seine Dampfdichte ist gleich 4,53 gefunden (ber. 4,605). — Wässerige Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf; von alkoholischer Kalilauge wird es schwierig, und erst nach lange anhaltendem Kochen in Chlorkalium und essigsaures Kali zerlegt:

$$(C_2H_3)C_2Cl_3 + 4\,K\dot{O} = KO\,.\,(C_2H_3)C_2O_3 + 3\,KCl.$$

Man erhält das Acetylchlorid, wenn man jenes Chloräthylchlorür in einem geräumigen Gefässe unter einer Wasserschicht an einem wenig hellen Orte mit Chlorgas sättigt, darauf das Ganze dem zerstreuten hellen Tageslichte und hernach den directen Sonnenstrahlen aussetzt; hierbei wird das Chlor allmälig verschluckt und Salzsäure gebildet, welche in dem Wasser aufgelöst bleibt. Das Chlorgas muss in dem Maasse, als es absorbirt wird, von Zeit zu Zeit erneuert werden. Bei Anwendung von ohngefähr 600 Grammen Chloräthylchlorür ist die Zersetzung nach zwei Tagen beendet. Die Flüssigkeit wird darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Die erste Hälfte des Destillats kann auf gleiche Weise noch einmal mit Chlor behandelt, und das Product alsdann der andern Hälfte hinzugefügt werden. Bei abermaliger Destillation der Gesammtmenge wird das erste und letzte Viertel der übergehenden Flüssigkeit für sich aufgefangen. Der übrige Theil, welcher bei einer ziemlich constanten Temperatur siedet, ist mehr oder weniger reines Acetylchlorid. Durch wiederholte fractionirte Destillation, wobei man das, was bei 75°C. übergeht, für sich auffängt, wird es völlig rein erhalten (Regnault).

Durch weitere Einwirkung des Chlors auf Acetylchlorid im Sonnenlichte entstehen in Folge fortschreitender Substitution des Wasserstoffs durch Chlor die nachstehenden Producte.

Chloracetylchlorid.

Chlormethylcarbonchlorid; Dreifach-gechlortes Aethylchlorür.

Zusammensetzung: $C_4H_2Cl_4 = \left(C_2\begin{Bmatrix}H_2\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2Cl_2$. — Es ist ein dem Acetylchlorid in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnliches, bei 102°C. siedendes, ölartiges Liquidum von 1,53 specif. Gewicht bei 17° C., in Wasser unlöslich, mit Alkohol mischbar. Seine Dampfdichte beträgt 5,799 (Regnault). Von wässeriger Kalilauge wird es nicht verändert; beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge scheidet sich Chlorkalium ab, was ausserdem entsteht, ist nicht ermittelt.

Zu seiner Darstellung benutzt man am zweckmässigsten die bei der Destillation des rohen Acetylchlorids (s. d.) zuletzt übergehenden Antheile, indem man dieselben so oft erneuerten fractionirten Destillationen unterwirft, bis man ein constant bei 102°C. siedendes Product hat. Auch kann man es direct aus dem Acetylchlorid durch Einleiten von Chlor erhalten.

Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem S. 365 beschriebenen Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Dichloracetylchlorid.

Dichlormethylcarbonchlorid; vierfach-gechlortes Aethylchlorür.

Zusammensetzung: $C_4HCl_5 = \left(C_2\begin{Bmatrix}H\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)C_2Cl_2$. — Es ist den beiden vorigen Verbindungen sehr ähnlich, hat 1,604 specif. Gewicht; siedet bei 146° C. Seine Dampfdichte ist 6,975 (Regnault).

Das Dichloracetylchlorid entsteht meist zugleich mit dem Acetylchlorid und Chloracetylchlorid bei der Einwirkung des Chlors auf das Chloräthylchlorür, so wie auch durch Behandlung jener beiden Verbindungen mit Chlor; doch darf im letzteren Falle die Einwirkung des Chlors nicht zu lange fortgesetzt werden, damit nicht Alles in den festen Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, verwandelt wird. Es muss durch fractionirte Destillation gereinigt werden; die Verunreinigung desselben mit jenem Chlorkohlenstoff lässt sich leicht erkennen, wenn man einen Tropfen davon auf einer Glasplatte durch Blasen rasch verdunsten lässt; der Chlorkohlenstoff bleibt dann als ein weisser Fleck auf dem Glase zurück.

Von alkoholischer Kalilauge wird es unter Abscheidung von Chlorkalium leichter als das Acetylchlorid und Chloracetylchlorid zersetzt; bei

nachheriger Destillation geht mit dem Alkohol eine flüchtige Verbindung über, die auf Zusatz von Wasser in Oeltropfen niederfällt, aber keine constante Zusammensetzung zeigt. — Kalium wirkt in der Kälte nicht auf das Dichloracetylchlorid ein, beim Erwärmen erfolgt Explosion und Abscheidung von Kohle. — Es ist isomer und vielleicht identisch mit dem S. 366 beschriebenen Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff (vergl. S. 367).

Der *Aether anaestheticus*, welcher von Aran und Mialhe zur Hervorbringung localer Gefühllosigkeit empfohlen ist, und zu dessen Darstellung Wiggers eine Vorschrift gegeben hat (Annalen der Chemie Bd. 82, S. 217 ff.), ist ein Gemenge von Chloracetylchlorid und Dichloracetylchlorid. Es ist der zwischen 110° und 130° C. siedende Theil des flüssigen Products, welches man, wie oben angegeben, durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür oder Chloräthylchlorür erhält.

Trichlormethylcarbonchlorid.

Anderthalb-Chlorkohlenstoff; Kohlensuperchlorür; fünffach-gechlorter Chloräther. — Ist 1821 von Faraday entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4Cl_6 = (C_2Cl_3)C_2Cl_3$. — Diese Verbindung ist früher vielfach als eine einfache Chlorverbindung des Kohlenstoffs und zwar als Kohlensesquichlorid, C_2Cl_3, betrachtet, mit halb so grossem Atomgewichte, als man gegenwärtig annimmt. Dass sie in einem Atome 4 At. Kohlenstoff und 6 At. Chlor enthält, ist durch ihr chemisches Verhalten, wie namentlich auch durch die Analogie mit dem weiter unten beschriebenen Trichlormethylcarbonoxydichlorid ausser Zweifel gestellt.

Das Trichlormethylcarbonchlorid ist eine feste, flüchtige Substanz, welche sehr leicht und schön krystallisirt. Die Krystalle sind gerade rhombische Säulen des zwei- und zweigliederigen Systems mit Winkeln von 59° und 121° (Laurent), farblos und durchsichtig, leicht zu pulvern, und dann dem gestossenen Zucker ähnlich, dessen Härte sie auch nahezu besitzen. Es schmiltzt bei 160°C., siedet bei 182°C., und sublimirt unverändert. Ohngeachtet dieses hohen Siedepunkts verflüchtigt es sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, und man findet daher sehr häufig die Wände der Gefässe, worin es aufbewahrt wird, nach längerer Zeit mit schönen regelmässigen Krystallen bekleidet, ganz ähnlich wie der Camphor unter gleichen Umständen sublimirt. — Es ist fast ganz geschmacklos, hat aber einen ziemlich starken, camphorartigen, nicht unangenehmen Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird, eben so in Aether, verschiedenen flüchtigen und fetten Oelen, und auch in heisser Salpetersäure, die beim Erkalten einen Theil davon wieder abscheidet, einen andern Theil aber gelöst behält, der durch Wasser vollständig ausgefällt

werden kann. — Es ist schwerer als Wasser; sein specif. Gewicht beträgt 2,0; seine Dampfdichte ist gleich 8,157 gefunden.

Man gewinnt das Trichlormethylcarbonchlorid am leichtesten und in reichlicher Menge aus dem S. 595 beschriebenen Carbonperchlorür, C_2Cl_4, indem man dasselbe gasförmig durch eine mit Glasstücken gefüllte, schwer schmelzbare und zum Glühen erhitzte Glasröhre leitet (vergl. S. 597), und das in der kalt gehaltenen Vorlage aufgefangene flüssige Product, welches grösstentheils aus Trichlormethylcarbonchlorür, $(C_2Cl_3)C_2Cl$, besteht, im Sonnenlichte der Einwirkung von Chlorgas aussetzt. Das Trichlormethylcarbonchlorür (s. d. S. 707) nimmt alsdann unmittelbar 2 At. Chlor auf, und verbindet sich damit zu Trichlormethylcarbonchlorid. Wenn Alles in diese feste krystallinische Substanz umgewandelt ist, wird dieselbe auf ein Filter gebracht, gut mit Wasser ausgewaschen und dann durch Pressen zwischen Fliesspapier, Trocknen über Schwefelsäure und, wenn es nöthig erscheint, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Destillation gereinigt.

Das Trichlormethylcarbonchlorid wird ausserdem noch aus verschiedenen anderen Verbindungen erhalten. Es entsteht aus dem fünffach-gechlorten Aethyloxyd (welches S. 711 sich als Trichlormethylcarbonoxydichlorid beschrieben findet) zugleich mit Trichloracetoxylchlorid (vergleiche S. 698), wenn man die Dämpfe desselben durch eine glühende Röhre treibt, und unter denselben Verhältnissen auch aus dem kohlensauren Perchloräthyloxyd (S. 162). — Wie schon S. 367 angeführt, ist das Trichlormethylcarbonchlorid das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf das Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases), aus dem man es leicht in grösseren Mengen erhält, wenn man dieses Oel in einer geräumigen, mit Chlorgas gefüllten Flasche dem starken Sonnenlichte aussetzt, und das Chlor so oft erneuert, als es noch absorbirt wird. Die dabei in reichlicher Menge erzeugte Salzsäure lässt sich entweder durch den Chlorstrom austreiben, oder man lässt sie von Wasser absorbiren, welches man von Zeit zu Zeit in kleinen Mengen in die Flasche einträgt. — Das feste Product wird dann, wie angegeben, gereinigt. — In gleicher Weise tritt es als letztes Substitutionsproduct des Aethylchlorürs auf: $C_4H_5Cl + 10Cl = C_4Cl_6 + 5HCl$, wenn man auf die S. 185 angegebene Weise Chlor im Sonnenlichte damit zusammenbringt, und dann dem flüssigen Producte (Chloräthylchlorür und Dichloräthylchlorür) durch fortgesetzte Behandlung mit Chlorgas im starken Sonnenlichte die letzten Wasserstoffatome entzieht.

Das chemische Verhalten des Trichlormethylcarbonchlorids ist in mehrfacher Weise interessant. Weder die alkoholische noch die salpetersaure Lösung desselben werden ungeachtet des Reichthums der Verbindung an Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Ebenso wenig bewirken Schwefelsäure, wässeriges Ammoniak oder Kalilauge, auch nicht alkoholische Kaliflüssigkeit eine Veränderung desselben. — Trocknes

Ammoniakgas wird in der Kälte davon absorbirt, jedoch ohne es wesentlich zu verändern.

Leitet man den Dampf desselben durch eine lange, glühende, mit Glasstückchen gefüllte Glasröhre, so zerfällt es gerade auf in Trichlormethylcarbonchlorür und freies Chlorgas:

$$\underbrace{(C_2 Cl_3) C_2 Cl_3}_{\text{Trichlormethylcarbonchlorid}} = \underbrace{(C_2 Cl_3) C_2 Cl}_{\text{Trichlormethylcarbonchlorür.}} + 2 Cl$$

Dabei verbindet sich jedoch immer wieder ein Theil des Trichlormethylcarbonchlorürs mit Chlor, wodurch Trichlormethylcarbonchlorid regenerirt wird. — Vollständiger bewirkt dieselbe Umwandlung eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat; beim gelinden Erwärmen der Mischung entweicht Schwefelwasserstoff, Chlorkalium und Schwefel scheidet sich aus, und die Lösung enthält dann Trichlormethylcarbonchlorür: $(C_2 Cl_3) C_2 Cl_3 + 2 (KS.HS) = (C_2 Cl_3) C_2 Cl + 2 KCl + 2 HS + 2 S$. — Es schmilzt mit Jod bei mässiger Wärme zusammen; bei stärkerem Erhitzen entzieht ihm dieses 2 At. Chlor unter Bildung von Chlorjod und Trichlormethylcarbonchlorür. Aehnlich wirken Schwefel und Phosphor. — Glühende Metalloxyde, über welche man den Dampf desselben leitet, bewirken eine Zersetzung unter Bildung von Chlormetall und Abscheidung von Kohle, oder es entsteht neben dem Chlormetall Kohlensäure, auch wohl Chlorkohlenoxyd, je nach der Natur der Metalloxyde.

Trichlormethylcarbonchlorodibromid (Bromchlorkohlenstoff): $C_4 Cl_4 Br_2 = (C_2 Cl_3) C_2 Cl Br_2$, ist die der vorigen Verbindung analog zusammengesetzte und sehr ähnliche Substanz, welche entsteht, wenn man eine Mischung von Trichlormethylcarbonchlorür und Brom in dem Gewichtsverhältnisse von etwa 3 Thln. des ersteren (1 At.) und 2 Thln. (2 At.) des letzteren dem directen Sonnenlichte aussetzt. In wenigen Augenblicken erfolgt eine chemische Vereinigung, in Folge deren das Ganze zu einer Krystallmasse erstarrt. Durch Schütteln der zerkleinerten Masse mit verdünnter Kalilauge kann sie von überschüssigem Brom befreit werden, worauf man sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiter reinigt. Sie setzt sich daraus in geraden rhombischen Säulen und zwar von ganz gleicher Form ab, wie das Trichlormethylcarbonchlorid krystallisirt. Die Krystalle haben einen schwach gewürzhaften Geschmack, 2,3 specif. Gewicht bei 21° C., sind unlöslich in Wasser, fangen bei 100° C. an, sich zu verflüchtigen, und zersetzen sich bei etwa 200° C. wie auch durch Behandlung mit alkoholischer Lösung von Einfach-Schwefelkalium in Trichlormethylcarbonchlorür und Brom, welches im letzten Falle unter Ausscheidung von Schwefel als Bromkalium auftritt.

Trichlormethylcarbonchlorür.

Einfach-Chlorkohlenstoff; Kohlenchlorid.

Zusammensetzung: $C_4 Cl_4 = (C_2 Cl_3) C_2 Cl$. — Dass diese eben-

falls von Faraday entdeckte Verbindung nicht, wie man sich früher vorstellte und wie der Name Kohlenchlorid ausspricht, eine einfache Kohlenstoffverbindung ist, und aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Chlor besteht, sondern ein viermal so grosses Atomgewicht hat, ergiebt sich aus seinem Verhalten gegen Chlor und namentlich aus der Analogie, die zwischen ihm und dem Trichlormethylcarbonoxyd, $(C_2Cl_3)C_2O$, stattfindet.

Es ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruch, der an den des Carbonperchlorids erinnert, jedoch viel schwächer ist. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,619 bei 20° C., seine Dampfdichte 5,82. Es siedet bei 122° C., wird bei — 18° C. noch nicht fest, ist unlöslich in Wasser, aber mischbar mit Alkohol und Aether. Auch von Säuren und wässerigen Alkalien wird es nicht gelöst.

Das Trichlormethylcarbonchlorür entsteht durch einen einfachen Reductionsprocess aus der zuvor beschriebenen chlorreicheren Verbindung, dem Trichlormethylcarbonchlorid, wenn man die alkoholische Lösung desselben allmälig, um zu lebhafte Einwirkung zu vermeiden, in die gleiche Lösung von Kaliumsulfhydrat einträgt, so lange als noch bei jedem Zusatz Gasentwickelung erfolgt. Es ist nicht rathsam, Einfach-Schwefelkalium statt des Kaliumsulfhydrats anzuwenden, da dasselbe eine weitergehende Zersetzung bewirkt. Jene Reduction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underbrace{(C_2Cl_3)C_2Cl_3}_{\text{Trichlormethyl-carbonchlorid}} + 2(KS.HS) = \underbrace{(C_2Cl_3)C_2Cl}_{\text{Trichlormethyl-carbonchlorür}} + 2KCl + 2HS + 2S$$

Wird hernach die vom ausgeschiedenen Chlorkalium und Schwefel abgegossene Lösung destillirt, so geht das erzeugte Trichlormethylcarbonchlorür mit dem Alkohol über und wird aus dem Destillat durch Zusatz von Wasser ölartig abegeschieden. Das Oel wird dann noch mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt.

Statt des reinen Trichlormethylcarbonchlorids wendet man zu jener Darstellung zweckmässiger das Gemenge desselben mit dem Trichlormethylchlorür an, das Product nämlich, welches, wie Seite 704 besprochen, erhalten wird, wenn man die Dämpfe des Carbonperchlorids durch eine glühende Röhre leitet. Das Hauptproduct dieser Zersetzung ist nämlich Trichlormethylcarbonchlorür:

$$\underbrace{2(C_2Cl_4)}_{\text{Carbonper-chlorid}} = \underbrace{(C_2Cl_3)C_2Cl}_{\text{Trichlormethyl-carbonchlorür}} + 4Cl.$$

Doch wird ein Theil davon gleich nach seiner Bildung von dem gleichzeitig abgeschiedenen freien Chlor in Trichlormethylcarbonchlorid verwandelt. — Auch das Trichlormethylcarbonchlorid verliert, wenn man es in Dampfform durch eine glühende Röhre leitet, Chlor und zwar zwei Atome davon, unter Bildung von Trichlormethylcarbonchlorür, dem sich

in diesem Falle theils noch unverändertes, theils regenerirtes Chlorid beigemengt ist.

Das Trichlormethylcarbonchlorür erleidet, wenn man es durch eine stark glühende, mit Porzellanstückchen gefüllte Porzellanröhre leitet, eine weitere Zersetzung in freies Chlor und den sogenannten Halb-Chlorkohlenstoff, eine feste, krystallisirende Verbindung, die auf 2 At. Kohlenstoff 1 At. Chlor enthält, wahrscheinlich aber ein sechsmal so hohes Atomgewicht hat, und nach der Formel $C_{12}Cl_6$ zusammengesetzt ist. Bei zu starker Hitze erfolgt totale Zerstörung unter Abscheidung von Kohle.

Wie schon erwähnt, verbindet es sich direct mit 2 At. Chlor, wenn man es im Sonnenlichte damit zusammenbringt, und gesteht damit zu einer festen krystallinischen Masse von Trichlormethylcarbonchlorid:

$$\underbrace{(C_2Cl_3)C_2Cl}_{\text{Trichlormethyl-carbonchlorür}} + 2\,Cl = \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2Cl_3}_{\text{Trichlormethyl-carbonchlorid.}}$$

Bei Gegenwart von Wasser wird gleichzeitig etwas Trichloressigsäure gebildet (vergl. S. 654). — Mit Brom dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt es sich in Trichlormethylcarbonchlorodibromid: $(C_2Cl_3)\,C_2\,Cl\,Br_2$.

Acetylsulfodichlorid.

Methylcarbonsulfodichlorid; zweifach-gechlortes Schwefeläthyl.

Zusammensetzung: $C_4H_3SCl_2 = (C_2H_3)\,C_2SCl_2$. — Es ist eine hellgelbe, in Wasser unlösliche, stark und unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,546 specifischem Gewicht bei 12° C., siedet bei etwa 170° C.

Man erhält dasselbe nach Riche's Versuchen durch Einleiten von trocknem Chlorgas in einen Kolben, auf dessen Boden sich reines trocknes Einfach-Schwefeläthyl befindet, wobei man durch Abkühlen von Aussen jede Temperaturerhöhung, sowie auch das Auffallen des directen Sonnenlichtes zu vermeiden hat. Das Chlor wird unter Bildung von Chlorwasserstoff rasch absorbirt. Man muss anfangs die Zuleitungsröhre über der Flüssigkeit ausmünden lassen, weil sich diese beim Hindurchleiten des Gases leicht entzündet; erst gegen Ende der Operation, wo die Einwirkung schwächer wird, darf man das Chlor durch die Flüssigkeit selbst hindurchgehen lassen. Bei Anwendung von 15 Grammen Schwefeläthyl ist die Zersetzung in etwa 4 Stunden beendet. Das flüssige Product wird vom aufgelösten Chlor und Chlorwasserstoff durch Erhitzen auf 80° C. unter gleichzeitigem Einleiten eines raschen Stromes von trockner Kohlensäure befreit, und alsdann der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man das zwischen 163° und 173° C. Uebergehende gesondert auffängt. Aus diesem Product wird dann durch wiederholte Rectification die reine, bei 170° C. siedende Verbindung gewonnen.

Chloracetylsulfodichlorid (dreifach-gechlortes Schwefeläthyl), $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2SCl_2$, erhält man als gelbe, bei 190° C. siedende Flüssigkeit, wenn man zu Schwefeläthyl, ohne dasselbe abzukühlen, im zerstreuten Tageslichte so lange Chlorgas leitet, als es noch absorbirt wird, und wenn man das gewonnene, anfangs schwärzliche, hernach dunkelgelbe flüssige Product, durch einen Kohlensäurestrom von Chlor und Chlorwasserstoff gereinigt, der fractionirten Destillation unterwirft. Aus dem zwischen 185° und 200° C. übergehenden Theile des Destillats wird die Verbindung durch nochmalige Rectification ziemlich rein erhalten.

Die bei jener fractionirten Destillation zuletzt übergehenden Portionen enthalten das zwischen 217° und 222° C. siedende **Dichloracetylsulfodichlorid**: $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)C_2SCl_3$, das vierfach-gechlorte Schwefeläthyl, welches man leichter und in grosser Menge erhält, wenn man Chlor im grossen Ueberschuss und zuletzt bei einer auf 60° bis 80° C. erhitzten Temperatur auf Schwefeläthyl einwirken lässt (Riche).

Regnault hat dieses vierfach-gechlorte Schwefeläthyl schon früher als gelbe ölartige Flüssigkeit von 1,673 specif. Gewicht bei 24° C. und unerträglich stinkendem Geruch beschrieben. Derselbe giebt die Siedetemperatur desselben zu 160° C. an, und fügt hinzu, dass es dabei eine partielle Zersetzung erleide, wogegen nach Riche die Verbindung bei gegen 220° C. siedet. Worauf diese Verschiedenheit der Angaben beruht, ist ohne Wiederholung der Versuche nicht zu bestimmen.

Durch weitere Behandlung jener Verbindung mit überschüssigem Chlor im directen Sonnenlichte erhält man zuletzt eine hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich der Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, in weissen Krystallen absetzt. Bei der Destillation der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit geht zuerst zwischen 175° und 185° C. ein beim Erkalten erstarrendes Product über, welches der Hauptsache nach wahrscheinlich aus jenem Chlorkohlenstoff besteht. Später zwischen 185° und 200° C. destillirt eine dunkelgelbe Flüssigkeit, von welcher Riche vermuthet, dass sie das fünffach-gechlorte Schwefeläthyl, C_4Cl_5S, enthalte.

Acetyloxydichlorid.

Methylcarbonoxydichlorid, Chloräther, zweifach-gechlortes Aethyloxyd.

Zusammensetzung: $C_4H_3Cl_2O = (C_2H_3)C_2OCl_2$. — Es ist ein klares, farbloses Liquidum von angenehmem, fenchelartigem Geruch und Geschmack. Seine Siedetemperatur hat nicht bestimmt werden können, da es sich unzersetzt nicht über 140° C. erhitzen lässt. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,5. In Wasser ist es unlöslich, zersetzt sich aber darin allmälig; da hierbei in Wasser lösliche Producte entstehen, so verschwindet es nach und nach gänzlich.

Das Acetyloxydichlorid ist bis jetzt nur aus dem Aethyloxyd durch Einwirkung von Chlor erhalten. Der Vorgang bei diesem Zersetzungsprocesse und seine Beziehungen zu den anderen gleichzeitig auftretenden Producten sind schon Seite 113 und 114 erläutert. Seine Darstellung geschieht nach Malaguti auf folgende Weise: In reinen, wasserfreien Aether, welcher eine tubulirte Retorte zur Hälfte füllt und darin gleich anfangs von aussen bis auf einige Grade unter 0°C. abgekühlt ist, leitet man im zerstreuten Tageslichte durch Wasser gewaschenes und durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium sorgfältig getrocknetes Chlorgas. Dasselbe wird in reichlicher Menge absorbirt, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbt und an Volumen zunimmt. Erst wenn nach mehrstündigem Einleiten die Absorption des Gases abnimmt, beginnt allmälig Chlorwasserstoffgas aus der Flüssigkeit sich zu entwickeln, welche Entwickelung bald in so reichlichem Maasse geschieht, dass die Flüssigkeit dadurch übersteigen würde, wenn man sie nicht gerade in diesem Zeitpunkte besonders sorgfältig bis unter 0° C. abkühlte. Mit dem Chlorwasserstoff entweicht zugleich Aethylchlorürgas.

Sobald bei ununterbrochen fortgesetztem Einleiten des Chlors die Entbindung jener Gase nachlässt, muss die fernere Einwirkung desselben durch allmälig verstärktes Erwärmen unterstützt werden. Man erhitzt unter beständigem Einleiten des Chlors zuletzt auf 90°C. und zwar so lange, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit 100° C. zu überschreiten beginnt. Um 100 Gramm Aether in dieser Weise zu zersetzen, bedarf es etwa einer 40stündigen Behandlung mit Chlor. — Das Product ist eine gelbe, schwere, rauchende Flüssigkeit. Man befreit es zunächst durch Erhitzen für sich auf 100° C. von aufgelöstem Chlor, Chlorwasserstoff und anderen flüchtigen Beimengungen, erhitzt dann mit eingesenktem Thermometer behutsam stärker, entfernt jedoch sogleich die Wärmequelle, sobald sich darin unter Salzsäureentbindung die erste Spur einer dunkleren Färbung zeigt, was bei einer Temperatur von 135° bis 142° C. zu geschehen pflegt.

Das so gewonnene, immer noch saure, schwach rauchende und erstickend riechende Liquidum wird so lange mit mehrmals erneuertem Wasser gewaschen, bis es neutral ist und angenehm riecht. Dabei nimmt es an Volumen ab, wird dicklich und specifisch schwerer. Vom Wasser möglichst gut getrennt, wird es zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet. So gereinigt hat man das Acetyloxydichlorid vor feuchter Luft möglichst zu schützen und bewahrt es daher am besten in hermetisch verschlossenen Glasröhren auf. Es enthält meist noch kleine Mengen von Chloral beigemengt, welches sich kaum davon trennen lässt. Dasselbe wird durch die Bildung von Chloroform leicht erkannt, welches sich beim Vermischen der chloralhaltigen Substanz mit alkoholischer Kalilauge erzeugt, und nachher auf Zusatz von Wasser ausscheidet.

Wie schon bemerkt, wird das Acetyloxydichlorid in Berührung mit

Wasser allmälig zerlegt, und verschwindet, wahrscheinlich unter Bildung von Essigsäure und Chlorwasserstoff:

$$\underbrace{(C_2H_3)C_2OCl_2}_{\text{Acetyloxydichlorid}} + 3HO = \underbrace{HO.(C_2H_3)C_2O_3}_{\text{Essigsäure}} + 2HCl$$

Dieselbe Veränderung, aber auch nur langsam, bewirkt wässerige Kalilauge. Durch alkoholische Kalilösung wird es sogleich zersetzt in essigsaures Kali und Chlorkalium, welches sich dabei krystallinisch ausscheidet. Aehnlich verhält es sich in wässerig-alkoholischer Lösung gegen Ammoniakgas. — Mit trocknem Ammoniakgas in Berührung, erhitzt es sich, verdickt und schwärzt sich, und giebt weisse Dämpfe aus von widrigem, brenzlichem Geruche. Auf seine Lösung in absolutem Alkohol wirkt trocknes Ammoniakgas nicht zersetzend ein. — Bringt man zu Acetyloxydichlorid in einer Glasglocke über Quecksilber metallisches Kalium, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, aber beim Erwärmen bedeckt sich das Metall mit einer Kruste von Chlorkalium, und gleichzeitig wird ein mit grüner Flamme brennbares, chlorhaltiges Gas frei, dessen Zusammensetzung noch zu ermitteln bleibt. — Chlorgas verändert die Substanz im zerstreuten Tageslichte nicht weiter, selbst nicht beim Erhitzen auf 90° bis 95° C.; aber im directen Sonnenlichte entzieht es ihr sämmtliche Wasserstoffatome, wobei Trichlormethylcarbonoxydichlorid: $(C_2Cl_3)C_2OCl_2$ (sogenannter Perchloräther), entsteht.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch in einer tubulirten Retorte befindliches Acetyloxydchlorid, so erfolgt unter äusserlich denselben Umständen bald eine Zersetzung, bald nicht. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist noch nicht ermittelt. Wenn der Schwefelwasserstoff einwirkt, so zeigt sich dieses sogleich durch Salzsäureentbindung und durch geringe Temperaturerhöhung der Flüssigkeit, in Folge deren eine kleine Menge einer in Wasser unlöslichen öligen, nebst einer andern übelriechenden, in Wasser löslichen Substanz in die Vorlage überdestillirt. Durch schliessliches Erhitzen des Retorteninhalts wird die an und für sich nur geringe Ausbeute nicht sehr vermehrt, da der Rückstand sich bald verdickt und schwärzt.

Das Destillat enthält zwei schwefelhaltige Producte, welche in ihrer Zusammensetzung zu dem Acetyloxydichlorid in einfacher Beziehung stehen, nämlich das Acetyloxydisulfid und Acetyloxysulfochlorid.

Das Acetyloxydisulfid: $(C_2H_3)C_2OS_2$, krystallisirt zunächst aus jenem ölartigen Destillat nach längerem Stehen in Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von noch beigemengten Blättchen des Acetyloxysulfochlorids getrennt werden, welche letztere dabei in der Mutterlauge bleiben. Die Verbindung ist auch in Aether löslich, mit Wasser nicht mischbar, besitzt einen schwachen, an den des Chlorschwefels erinnernden Geruch, schmilzt zwischen 120° und 123° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer harten, spröden Krystallmasse. Alkoholische

Kalilauge zerlegt sie unter Bildung von essigsaurem Kali und Schwefelkalium.

Das Acetyloxysulfochlorid: $(C_2H_3)C_2(OSCl)$, erhält man aus den Mutterlaugen, woraus die vorige Verbindung krystallisirt ist, indem man das durch weiteres Eindampfen gewonnene Gemenge von Nadeln und Blättchen wiederholt in heissem Alkohol löst, und die im Anfange des Erkaltens jedesmal zuerst sich ausscheidenden Nadeln beseitigt. Das Acetyloxysulfochlorid krystallisirt später in gelblichen, fettig anzufühlenden, übelriechenden Schuppen, die bei 70° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer blätterigen Krystallmasse erstarren. Es ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch alkoholische Kalilauge wird es in essigsaures Kali, Chlorkalium und Schwefelkalium zersetzt.

Trichlormethylcarbonoxydichlorid.

Trichloracetyloxydichlorid, Perchloräther, Chloroxethosechlorid. Dieses Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Aethyloxyd ist 1839 von Regnault entdeckt und hernach von Malaguti genauer untersucht.

Zusammensetzung: $C_4Cl_5O = (C_2Cl_3)C_2OCl_2$. — Es ist ein fester, dem Trichlormethylcarbonchlorid (sogenannter Anderthalb-Chlorkohlenstoff) sehr ähnlicher Körper, von starkem, jenem Chlorkohlenstoff ähnlichen, und zugleich an Chloral erinnerndem Geruch, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol löslich. Es schiesst daraus beim Erkalten in kleinen Krystallen an, im Ansehen dem genannten Chlorkohlenstoff sehr ähnlich. Nach Malaguti sind es reguläre Octaëder von 1,9 specif. Gewicht bei 14,5° C. Es schmilzt schon bei 69° C. Einmal geschmolzen, erhält es sich auch bei einer weit unter den Schmelzpunkt herabsinkenden Temperatur lange Zeit flüssig, ehe es wieder erstarrt. Es lässt sich auf 280° C. erhitzen, ohne zu sieden und ohne sich zu zersetzen. Da es, schon ehe es ins Sieden geräth, bei 300° C. sich zerlegt, so hat seine Siedetemperatur nicht ermittelt werden können.

Das Trichlormethylcarbonoxydichlorid wird erhalten, wenn man durch Acetyloxydichlorid in einem geräumigen, den directen Sonnenstrahlen ausgesetzten Gefässe so lange trocknes Chlorgas leitet, bis sich aus der gelben Flüssigkeit eine reichliche Menge weisser Krystalle abgeschieden hat. Durch nachheriges Erkälten der Mutterlauge erhält man noch mehr davon, sowie auch aus dem davon abgegossenen, flüssig gebliebenen Theile, wenn man ihn in grossen, mit trocknem Chlorgas gefüllten weissen Glasflaschen der fortgesetzten Einwirkung der Sonnenstrahlen aussetzt. — Die gesammten Krystalle werden hernach zwischen Fliesspapier ausgedrückt, und in kochendem Alkohol bis zur Sättigung desselben gelöst. Beim Erkalten scheiden sich daraus zuerst schwere, ölartige Tropfen aus, die alsbald krystallinisch erstarren. Zuletzt setzt

sich das reine Trichloracetyloxydichlorid in krystallinischen Schuppen ab. Gewöhnlich erleidet die Substanz bei obiger Darstellung eine partielle Zersetzung, und zwar die nämliche, welche Erhitzen auf 300° C. hervorbringt. Es bilden sich nämlich kleine Mengen von Trichloracetoxychlorid und der Verbindung $(C_2Cl_3)C_2Cl_3$, von welcher letzteren dem Perchloräther nach obiger Reinigung immer noch etwas beigemengt bleibt. Da diese jedoch schon bei 180° C. siedet, der Perchloräther aber auf 280° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu verflüchtigen oder zu zersetzen, so lässt sich erstere leicht daraus durch Erhitzen auf 250° bis 280° C. verflüchtigen. Malaguti glaubt gefunden zu haben, dass jene secundären Zersetzungsproducte in geringerer Menge auftreten, wenn man die Darstellung des Perchloräthers in einer kälteren Jahreszeit vornimmt, und dazu also weniger heisse Sonnenstrahlen benutzt.

Das Trichlormethylcarbonoxydichlorid zeichnet sich im Allgemeinen durch eine grosse Beständigkeit aus, wie man sie kaum bei einem anderen so chlorreichen und völlig entwasserstofften Substitutionsproducte findet. Die Aehnlichkeit, welche es in seinen äusseren Eigenschaften mit dem Trichlormethylcarbonchlorid hat, spricht sich auch in seinem chemischen Verhalten aus. Wie bei jenem übt wässerige Kalilauge, trotz seines bedeutenden Chlorgehalts, nicht die mindeste Einwirkung darauf aus, und auch von alkoholischer Kaliflüssigkeit wird es nur langsam angegriffen. Beim Kochen mit derselben destillirt unter Abscheidung von Chlorkalium mit dem Alkohol eine flüssige, in Wasser unlösliche und dadurch abscheidbare Verbindung über, wahrscheinlich Chloroform, und im Rückstande findet sich ameisensaures Kali. Wahrscheinlich erleidet hier der Perchloräther zunächst und direct eine Umwandlung in trichloressigsaures Kali und Chlorkalium:

$$\underbrace{(C_2Cl_3)C_2OCl_2}_{\text{Perchloräther}} + 3\,KO = \underbrace{KO.(C_2Cl_3)C_2O_3}_{\text{trichloressigsaures Kali}} + 2\,KCl$$

worauf dann die Trichloressigsäure durch den zersetzenden Einfluss des Kalis weiter in kohlensaures Kali und Chloroform verwandelt wird (vergl. Seite 655), welches letztere von der alkoholischen Kalilauge zum Theil in Ameisensäure übergeführt wird.

Trocknes Ammoniakgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf den Perchloräther; erst wenn man diesen in jenem Gase auf 300° C. erhitzt, zersetzt sich das hierbei entstehende Trichloracetoxydichlorid damit in Chlorammonium und Trichloracetoxylamid. — Auch Kalium wirkt erst bei 300° C. darauf ein, und bewirkt eine heftige Verpuffung. — Concentrirte Schwefelsäure, damit bis auf 240° C. erwärmt, erzeugt daraus Trichloracetoxylchlorid unter gleichzeitiger Bildung von stechend riechenden, salzsäurehaltigen Dämpfen.

Wie schon mehrfach erwähnt (vergl. auch S. 698), erfährt der Perchloräther beim Erhitzen auf 300° C. eine Zersetzung, wobei je zwei Atome desselben, in Folge eines wechselseitigen Austausches von Chlor

und Sauerstoff sich in Trichloracetoxylchlorid und Trichlormethylcarbonchlorid verwandeln, die dann zusammen überdestilliren:

$$\underbrace{2\,[(C_2Cl_3)\,C_2O\,Cl_2]}_{\text{Perchloräther}} = \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2O_2,Cl}_{\text{Trichloracetoxylchlorid}} + \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2Cl_3}_{\text{Trichlormethylcarbonchlorid.}}$$

Die nämliche Metamorphose erfährt der Perchloräther, wie wir bereits früher gesehen haben, auch beim Erhitzen seiner Verbindungen, der zusammengesetzten Perchloräther, nur erscheint dieselbe dadurch etwas complicirter, dass sich meist auch die in diesen zusammengesetzten Aetherarten mit dem Perchloräthyloxyd verbundenen Säuren an der Zersetzung betheiligen. Und zwar geschieht dies alsdann gewöhnlich in der Weise, dass dieselben mit dem Perchloräthyloxyd 1 At. Sauerstoff gegen 1 At. Chlor austauschen, in Folge dessen Trichloracetoxylchlorid als constantes Product neben variirenden, von der Zusammensetzung der betreffenden Säuren abhängigen anderen Zersetzungsproducten auftritt, so beim Perchloroxaläther neben Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd (vergl. S. 170), beim Perchlorameisenäther neben Chlorkohlenoxyd (vergl. S. 588), beim Perchloressigäther, welcher geradeauf in 2 At. Trichloracetoxylchlorid zerfällt (s. Seite 646). In allen diesen Fällen, wo die Säure an der Umwandlung des Perchloräthers Theil nimmt, fehlt begreiflicher Weise unter den Zersetzungsproducten jenes Trichlormethylcarbonchlorid. Es fehlt jedoch nicht, sobald die Säure bei dem Zersetzungsprocess unverändert bleibt. Dieser Fall tritt bei dem kohlensauren Perchloräthyloxyd ein, welches beim Erhitzen in Trichloracetoxylchlorid, Trichlormethylcarbonchlorid und Kohlensäure zerfällt (vergl. Seite 162).

Die vorhin angedeutete Aehnlichkeit des Perchloräthers mit dem Trichlormethylcarbonchlorid offenbart sich am deutlichsten in dem gleichen Verhalten gegen die Schwefelalkalien. Wie dieses in Berührung mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat unter Ausscheidung von Chlorkalium und Schwefel zu Trichlormethylcarbonchlorür reducirt wird, so verliert auch der Perchloräther bei ähnlicher Behandlung mit alkoholischer Schwefelkalium-Lösung 2 At. Chlor und verwandelt sich in Trichlormethylcarbonoxyd (s. d. unten):

$$\underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2Cl_3}_{\text{Trichlormethylcarbonchlorid}} + 2\,KS = \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2Cl}_{\text{Trichlormethylcarbonchlorür}} + 2\,KCl + 2\,S$$

$$\underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2OCl_2}_{\text{Trichlormethylcarbonoxydichlorid}} + 2\,KS = \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2O}_{\text{Trichlormethylcarbonoxyd}} + 2\,KCl + 2\,S.$$

Eine ähnliche Reduction erfährt der Perchloräther, wenn man denselben mit den trocknen Alkalisalzen der flüchtigen organischen Säuren, beide zu gleichen Aequivalenten gemengt, destillirt. Er giebt dabei an diese sein Sauerstoffatom nebst einem Chloratom ab, und wird zu Tri-

chlormethylcarbonchlorür: $(C_2Cl_3)C_2Cl$, während andererseits Chlormetal und verschiedene Oxydationsproducte der Säure entstehen. So wird die Ameisensäure durch Erhitzen von 1 At. Perchloräther und 1 At. ameisensaurem Natron zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Essigsaures Natron und Perchloräther verwandeln sich, indem je 2 Atome in Wechselwirkung treten, in jenen Chlorkohlenstoff, Chlornatrium, Essigsäurehydrat, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff: $2[(C_2Cl_3)C_2OC...$ $+ 2[NaO . (C_4H_3O_3)] = 2[(C_2Cl_3)C_2Cl] + 2NaCl + HO . C_4H_3O_3$ $+ 2CO_2 + 2CO + 2H$. Dieser letzten Zersetzung analog sind diejenigen Veränderungen, welche die Alkalisalze anderer verwandter flüchtiger Säuren erfahren, wie die Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure u. s. w.

Trichlormethylcarbonoxyd.

Von **Malaguti** entdeckt und **Chloroxethose** genannt.

Zusammensetzung: $C_4Cl_3O = (C_2Cl_3)C_2O$. Diese aus dem Trichlormethylcarbonoxydichlorid, wie vorhin angegeben, durch Entziehung von 2 At. Chlor entstehende Verbindung ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von süssem Geschmack und angenehmem Geruch, an den des ätherischen Oels der Spiraea Ulmaria erinnernd. Sie hat 1,654 specif. Gewicht bei 21° C., siedet bei 210° C., wobei sie sich mit Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes ein wenig färbt. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Längere Zeit der Luft ausgesetzt oder in lufthaltigen Gefässen aufbewahrt, verliert sie allmälig ihren angenehmen Geruch, und wird sauer und rauchend; man bewahrt sie deshalb am besten unter Wasser auf. Was hierbei aus dem Trichlormethylcarbonoxyd wird, ist nicht angegeben. Es wäre von Interesse, zu prüfen, ob es hierbei 2 At. Sauerstoff nebst Wasser aus der Luft aufnimmt und sich zu Trichloressigsäure oxydirt: $(C_2Cl_3)C_2O + O_2 + HO$ $= HO . (C_2Cl_3)C_2O_3$.

Um diese Substanz aus jenem Perchloräther zu gewinnen, verfährt man nach **Malaguti** auf folgende Weise: Eine Auflösung von 3 Thln. Einfach-Schwefelkalium in der vierfachen Gewichtsmenge 95procentigen Alkohols wird mit 1 Thl. Perchloräther zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich Chlorkalium aus, und nach dem Erkalten setzen sich aus der rothbraunen Flüssigkeit noch Schwefelkrystalle ab. Die nach Verlauf von 24 Stunden davon abgegossene klare Flüssigkeit wird mit Wasser vermischt, welches das gebildete Trichlormethylcarbonoxyd als gelbes Oel ausfällt. Da letzteres meist noch etwas unzersetzte Perchloräther aufgelöst enthält, so ist es rathsam, jene Operation zu wiederholen. Das gewonnene gelbe Oel wird durch successive Behandlung mit Kalilauge und Salpetersäure von darin aufgelöstem Schwefel und einer anderen lauchartig riechenden Materie befreit, darauf mit viel Wasser gewaschen, im Vacuum getrocknet und einige Male rectificirt, dann noch einmal gewaschen und wieder über Schwefelsäure getrocknet.

Obige Bildung erfolgt nach der Seite 713 verzeichneten Gleichung.

Das Trichlormethylcarbonoxyd verbindet sich gerade so wie das Trichlormethylcarbonchlorid direct mit 2 At. Chlor, wenn es damit dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird, und zwar zu Krystallen von Trichlormethylcarbonoxydichlorid, die Substanz, woraus es durch Chlorentziehung entstanden ist. — Ganz analog ist sein Verhalten gegen Brom. Wenn es damit dem directen Sonnenlichte dargeboten wird, so verwandelt es sich allmälig in eine krystallinische Masse, welche, in Alkohol gelöst, beim Verdunsten desselben Krystalle liefert von der Form des Perchloräthers. Dies ist das

Trichlormethylcarbonoxydibromid: $C_4 Cl_3 Br_2 O = (C_2 Cl_3) C_2 O Br_2$. Jene Krystalle sind in Wasser unlöslich, haben 2,5 specif. Gewicht bei 18° C., schmelzen bei 96° C., und erleiden beim stärkeren Erhitzen auf 180° C. eine Zersetzung. Die Verbindung zerfällt hierbei geradeauf wieder in 2 At. Brom und 1 At. Trichlormethylcarbonoxyd. Die nämliche Umwandlung bewirkt die alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium. Sie zeigt demnach in ihrer Zusammensetzung wie in ihrem chemischen Verhalten die grösste Uebereinstimmung mit dem Trichlormethylcarbonoxydichlorid.

Aldehyd; Methylaldehyd.

Methylhydrocarbonoxyd; Essigsäure-Aldehyd oder Acetyl-Aldehyd; Acetylwasserstoff; Acetyloxydhydrat; Unteracetylige Säure. — Liebig, dem wir die genauere Kenntniss dieses zuerst von Döbereiner beobachteten Körpers verdanken, hat denselben Aldehyd genannt. Dieser Name, aus den Anfangssilben der Worte Alcohol dehydrogenatus gebildet, soll die Beziehung der Verbindung zum Alkohol ausdrücken, da das Aldehyd sich von letzterem durch den Mindergehalt zweier Atome Wasserstoff unterscheidet, und aus demselben unmittelbar durch Wasserstoffentziehung entsteht.

Das Wort Aldehyde ist später als Collectivname gebraucht zur Bezeichnung einer ganzen Classe von Verbindungen, welche in gewissen charakteristischen chemischen Eigenschaften übereinstimmen, und dabei zu einem Alkohol in der nämlichen Beziehung stehen, wie das eigentliche Aldehyd zum gewöhnlichen Alkohol, ausserdem auch durch directe Oxydation, bestehend in der Aufnahme von 2 At. Sauerstoff, in eine Säure übergehen. Diese beide letzten generellen Charaktere sind benutzt, um die einzelnen Aldehyde durch besondere Namen zu unterscheiden. So ist das aus dem Aethylalkohol hervorgehende Aldehyd Aethylaldehyd, das aus dem Propylalkohol entstehende Propylaldehyd genannt, oder man hat das erstere, weil es durch Oxydation in Essigsäure übergeht, als Essigsäurealdehyd, und das zweite aus demselben Grunde als Propionsäurealdehyd unterschieden.

Da bei den Aldehyden die Uebereinstimmung in ihrem chemischen Charakter augenscheinlich auf der analogen chemischen Constitution beruht, und da sie bei sonst gleicher Zusammensetzung sich hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass sie an derselben Stelle verschiedene Alkoholradikale enthalten, so erscheint es angemessen, sie eben nach diesem Alkoholradikal zu benennen, und zwar zu unterscheiden: Methylaldehyd, Propylaldehyd, Butylaldehyd, Amylaldehyd u. s. w., nämlich:

$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$ — Methylaldehyd (Essigsäure-Aldehyd),

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$ — Aethylaldehyd (Propionsäure-Aldehyd),

$\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$ — Propylaldehyd (Buttersäure-Aldehyd),

$\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$ — Butylaldehyd (Valeriansäure-Aldehyd),

$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$ — Amylaldehyd (Capronsäure-Aldehyd).

Zusammensetzung des Methylaldehyds: $C_4H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$. — Dieses Aldehyd ist eine farblose, wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickendem Geruch. Seine Dämpfe erzeugen beim Einathmen eine Art Brustkrampf, so dass man nachher auf einige Augenblicke nicht im Stande ist, Luft zu schöpfen. Es ist mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse und unter gelinder Wärmeentwickelung mischbar, hat 0,8009 specif. Gewicht, siedet schon bei 20,8° C. (H. Kopp). Seine Dampfdichte beträgt 1,532 (ber. 1,52). Es ist leicht entzündlich, und brennt mit russender Flamme. Seine wässerige Lösung reagirt neutral; sie ist eben so wie die alkoholische Lösung weniger flüchtig, als das reine Aldehyd. Eine Mischung von 1 Thl. des letzteren mit 3 Thln. Wasser siedet erst bei 37° C. Es lässt sich aus der wässerigen Auflösung nicht durch blosse fractionirte Destillation wasserfrei darstellen. Fügt man derselben unter starker Abkühlung eine hinreichende Menge geschmolzenen Chlorcalciums hinzu, so wird ihm durch dieses das Wasser vollständig entzogen, und es schwimmt dann als leichtere klare Flüssigkeitsschicht auf der schweren Chlorcalciumlösung. — Es löst Phosphor, Schwefel und Jod; letzteres, wie es scheint, ohne Zersetzung und mit brauner Farbe. — Es vereinigt sich mit Ammoniak zu einer festen, viel weniger flüchtigen, in Aether unlöslichen Verbindung, die beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Aldehyds krystallinisch sich ausscheidet, und durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in ihre Bestandtheile zerfällt. Dies Verhalten dient, wie weiter unten angegeben wird, zur Reindarstellung des Aldehyds.

Das Aldehyd bildet sich unter verschiedenen Verhältnissen und aus sehr verschiedenen Verbindungen. Es ist das der Essigsäure vorausge-

hende intermediäre Oxydationsproduct des Alkohols, und wird vorzugsweise aus diesem durch Behandlung mit Oxydationsmitteln gewonnen. Es entsteht ferner durch Behandlung von Albumin, Fibrin, Casein (überhaupt aus den sogenannten Proteinstoffen), mit einer Mischung von Braunstein und Schwefelsäure und durch trockne Destillation der Milchsäure und der milchsauren Salze mit schwacher Basis. Auch findet es sich in kleiner Menge unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes oder Zuckers; ferner wenn man Alkoholdampf oder Aethergas durch ein glühendes Rohr leitet.

Theoretisch interessant ist ausser der eben erwähnten Bildung des Aldehyds aus Milchsäure, welche erst später ausführlicher besprochen werden wird, eine von Limpricht beobachtete Entstehungsweise desselben, nämlich durch trockne Destillation einer innigen Mischung gleicher Aequivalente von essigsaurem und ameisensaurem Kalk. Wie bereits Seite 616 angeführt ist, zerfallen beim Erhitzen von essigsaurem Kali oder Kalk je 2 At. Essigsäure, $(C_2H_3)C_2O_3 + (C_2H_3)C_2O_3$, geradeauf in 1 At. Aceton: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} C_2O_2$, und 2 At. Kohlensäure: C_2O_4, die dann mit den beiden Kalkatomen chemisch verbunden bleiben. Jene beiden Essigsäureatome tauschen hierbei ihre näheren Bestandtheile in der Weise aus, dass das eine an das andere 1 At. Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure abgiebt, und dafür das eine freigewordene Atom Methyl aufnimmt. In ganz gleichem Sinne findet bei der Destillation eines trocknen Gemenges von essigsaurem und ameisensaurem Salz eine Substitution der Bestandtheile der beiden Säuren Statt, und zwar der Austausch von 1 At. Sauerstoff gegen 1 At. Wasserstoff, wodurch dann neben 2 At. Kohlensäure 1 At. Aldehyd entsteht, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{CaO\,.\,(C_2H_3)\,C_2O_3}_{\text{essigsaurer Kalk}} + \underbrace{CaO\,.\,HC_2O_3}_{\text{ameisensaurer Kalk}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{2\,CaO\,.\,C_2O_4}_{\text{kohlens. Kalk.}}$$

Wie man sieht, stimmt diese Bildungsweise des Aldehyds ganz überein mit der des Acetons, und es erhält dadurch die Annahme eine neue Bekräftigung, dass beide ähnliche chemische Constitution haben.

Aus Alkohol erhält man das Aldehyd, zugleich mit viel Essigsäure und anderen Producten, auf die S. 610 beschriebene Weise, wenn Platinschwarz die Oxydation desselben durch den Sauerstoff der Luft vermittelt. Für die Darstellung von reinem Aldehyd aus Alkohol hat Liebig folgende zweckmässigere und ergiebigere Vorschrift gegeben.

Eine Mischung von 6 Thln. Schwefelsäure, 4 Thln. Wasser und 4 Thln. 80procentigen Weingeist wird in einer geräumigen Retorte mit 6 Thln. fein gepulvertem Braunstein versetzt und gelinde erwärmt. Wegen des dabei erfolgenden starken Aufschäumens der Masse darf die Retorte nur zu einem Drittel damit gefüllt sein. Ihr Hals wird mit dem Rohr eines mit Eiswasser gefüllten Liebig'schen Kühlapparates luftdicht

verbunden. In gleicher Weise muss auch die Vorlage möglichst kalt gehalten werden. Sobald im Verlauf der Destillation das Schäumen der Masse aufhört, wird das Destillat, welches etwa 6 Thle. beträgt, mit dem gleichen Gewichte geschmolzenem Chlorcalcium versetzt, und dann aus dem Wasserbade rectificirt. Mit dem etwa 3 Thle. betragenden Destillate wird dieselbe Operation wiederholt. Man erhält so $1\frac{1}{2}$ Thle. einer Flüssigkeit, welche zum grossen Theile aus Aldehyd besteht, und neben diesem noch Alkohol, etwas Wasser, essigsaures und ameisensaures Aethyloxyd enthält. Man vermischt sie mit dem gleichen Volumen Aether, und sättigt die kaltgehaltene Mischung mit trocknem Ammoniakgas, welches unter Erwärmung absorbirt wird. Das Aldehyd verbindet sich hierbei mit dem Ammoniak zu einer in Aether unlöslichen, festen Substanz, das Aldehyd-Ammoniak, welche sich krystallinisch ausscheidet. Dasselbe wird auf ein Filter gebracht und einige Male mit trocknem Aether gewaschen, worauf man es an der Luft trocknen lässt.

Nach W. und R. Rogers erhält man sogleich ein reineres Product und ist der wiederholten Rectificationen über Chlorcalcium überhoben, wenn man 1 Thl. fein zerriebenes zweifach-chromsaures Kali und 1 Thl. Alkohol von 0,842 specif. Gewicht in einer geräumigen tubulirten und mit Trichterrohr versehenen Retorte mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäurehydrat nach und nach in kleinen Portionen versetzt. Die dabei entstehende Wärme reicht hin, um den grössten Theil des gebildeten Aldehyds zu verflüchtigen, das durch eine gute Kühlvorrichtung, wie vorhin angegeben, condensirt wird. Zuletzt wird durch allmälig gesteigerte Wärme alles Aldehyd übergetrieben. Das Destillat, welches nur sehr wenig Essigsäure und fremde Beimengungen enthält, wird mit dem gleichen Volumen Aether vermischt, und mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, wobei Aldehyd-Ammoniak krystallinisch sich ausscheidet.

Jenes auf bereits angegebene Weise gereinigte und getrocknete Aldehyd-Ammoniak, dient zur Darstellung des chemisch reinen Aldehyds, zu welchem Zwecke man dasselbe in der gleichen Menge Wasser löst und in einer tubulirten Retorte mit einem gut abgekühlten Gemisch von $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser übergiesst. Man destillirt bei allmälig steigender Hitze das durch die Schwefelsäure aus der Ammoniakverbindung frei gemachte Aldehyd aus dem Wasserbade in eine möglichst abgekühlte Vorlage ab, und rectificirt das Destillat über sein gleiches Volumen geschmolzenen Chlorcalciums in groben Stücken. Beim Uebergiessen des Chlorcalciums mit diesem wässerigen Aldehyd wird in Folge der chemischen Vereinigung des Wassers mit dem Salz so viel Wärme entbunden, dass die flüchtige Flüssigkeit sogleich ins Sieden geräth, weshalb man von vorn herein auf möglichst starke Abkühlung des Recipienten bedacht sein muss. Das Uebergegangene wird schliesslich noch einmal mit gepulvertem, wasserfreiem Chlorcalcium zusammengebracht, und das reine Aldehyd aus dem Wasserbade, bei einer nur bis auf 30° C. steigenden Temperatur, abdestillirt.

Das Aldehyd, obgleich selbst Oxydationsproduct, besitzt immer noch grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff. Es absorbirt denselben aus der Luft und verwandelt sich damit in Essigsäure. Besonders rasch erfolgt diese Oxydation bei gleichzeitiger Gegenwart von Platin. Dieselbe Veränderung bewirkt auch verdünnte warme Salpetersäure, unter Entwickelung von salpetriger Säure. — Chlor verwandelt das Aldehyd, wie schon Seite 664 besprochen, in Acetoxylchlorid, $(C_2H_3)C_2O_2Cl$, und Chlorwasserstoff. Auch Brom wirkt zersetzend darauf ein, unter Bildung von Bromwasserstoff; jedoch ist noch nicht festgestellt, was ausserdem entsteht (vermuthlich Acetoxylbromid).

Durch Behandlung des Aldehyds mit Fünffach-Chlorphosphor hat Wurtz die correspondirende Chlorverbindung: $C_4H_4Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2Cl_2$, als farblose, bei 58° C. siedende Flüssigkeit erhalten. Nach Geuther stellt man diese Verbindung auf folgende Weise dar: Man giesst zu Fünffach-Chlorphosphor in einer tubulirten, durch kaltes Wasser abgekühlten Retorte Aldehyd in kleinen Portionen, so lange noch von ersterem ein Ueberschuss vorhanden ist, und erwärmt hernach, wobei sich Alles zu einer homogenen Flüssigkeit auflöst. Mit zunehmender Temperatur tritt allmälig Schwärzung und Abscheidung einer kohligen Masse ein. Was unter 100° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen (das spätere Destillat ist Phosphoroxychlorid) und mit Wasser vermischt. Die dadurch in Oeltropfen ausgeschiedene Verbindung wird durch Schütteln mit Wasser vom anhängenden Phosphoroxychlorid befreit, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Man erhält den grössten Theil der Flüssigkeit mit constanter Siedetemperatur von 58° C. Dieselbe hat einen süsslichen, ätherischen Geruch und Geschmack; ihr specifisches Gewicht beträgt 1,189.

Diese Verbindung ist isomer mit dem Oel des ölbildenden Gases, aber nicht damit identisch. Sie hat nicht nur einen um 27° C. niedrigern Siedepunkt und auch ein etwas geringeres specifisches Gewicht, sondern verhält sich auch anders gegen alkoholische Kalilauge. Sie wird nämlich durch letztere in der Kälte fast gar nicht, und auch beim Erwärmen unter Abscheidung von Chlorkalium nur schwierig zersetzt (Geuther), während das isomere Aethylenchlorid sehr leicht und schon in der Kälte davon zu Vinylchlorür umgewandelt wird. — Es bleibt noch zu prüfen, ob die durch Behandlung derselben mit essigsaurem Silberoxyd muthmaasslich daraus entstehende Substanz $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \cdot 2\,(C_4H_3O_3)$ identisch ist mit der durch directe Vereinigung von Aldehyd und wasserfreier Essigsäure sich bildenden Verbindung von gleicher Zusammensetzung.

Trocknes Chlorwasserstoffgas wird nach Lieben von reinem, gut abgekühltem Aldehyd absorbirt, und die Flüssigkeit trennt sich dabei in zwei farblose Schichten, die nach beendeter Einwirkung sogleich von

einander getrennt werden müssen, weil sie bei längerer Berührung weiter zersetzend auf einander einwirken. Die untere Flüssigkeitsschicht, welche dem Volumen nach etwa ein Drittheil von der oberen beträgt, ist eine gesättigte wässerige Lösung von Chlorwasserstoffsäure, die obere Schicht ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium ein reines, bei 116° C. siedendes Product liefert, das Methylhydrocarbonoxychlorid: $C_4H_4OCl = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2OCl$ oder vielleicht: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2Cl_2 \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$, mit welcher letzteren Formel die auf 4 Vol. berechnete Dampfdichte 4,94 (gefunden 5,08) besser im Einklang steht. — Diese Substanz hat einen zugleich an Aldehyd und Chlorwasserstoff erinnernden Geruch, bei 12° C. ein specifisches Gewicht von 1,1376. Sie verändert Lackmus nicht sogleich, röthet es aber sehr bald bei Zutritt von feuchter Luft. Sie ist mit Wasser nicht mischbar, und sinkt in demselben als ölige Schicht zu Boden. Aber bei schwachem Erhitzen erfolgt Zersetzung, wobei die ölige Schicht verschwindet. Die Verbindung zerfällt dabei wieder in Aldehyd und Chlorwasserstoff.

Eigenthümlich und sehr charakteristisch ist das Verhalten des Aldehyds gegen **Kalilauge**. Wird es nämlich in wässeriger oder alkoholischer Lösung damit erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann rothbraun, trübt sich dabei, und auf der Oberfläche scheidet sich zuletzt eine rothbraune, harzartige Masse aus von unbekannter Zusammensetzung, welche den Namen **Aldehydharz** erhalten hat. Gleichzeitig entweicht eine sehr flüchtige Substanz von stechendem, widrigem Geruch, und in der Flüssigkeit finden sich Ameisensäure und Essigsäure. Die riechende flüchtige Substanz lässt sich durch Anbringung einer guten Kühlvorrichtung zu einem Oel condensiren, welches sich an der Luft so rasch verändert und dabei dick und harzig wird, dass es nicht gelungen ist, es zur Analyse rein genug darzustellen. Es ist nach H. Weidenbusch goldgelb, dickflüssig, von nicht unangenehmem, zimmtartigem Geruch, mit Alkohol und Aether mischbar, und auch etwas in Wasser löslich; durch fortschreitende Oxydation an der Luft, rascher durch Salpetersäure, geht es zuletzt ganz in ein Harz über, welches aber mit dem Aldehydharz nicht identisch zu sein scheint. — Das Oel hängt jenem Aldehydharz so hartnäckig und fest an, dass es selbst durch tagelanges Kochen nicht ganz entfernt werden kann, und sich dann durch seinen Geruch noch deutlich zu erkennen giebt. — Das Aldehydharz giebt ein feurig orangegelbes Pulver, wird bei längerem Erwärmen auf 100° C. blasser, löst sich in Alkohol und Aether, nur wenig in Wasser. Auch die Alkalien lösen es kaum. Jene Färbung, welche das Aldehyd durch Kalilauge erfährt, und der gleichzeitig auftretende intensive Geruch sind so charakteristische Kennzeichen, dass sich dadurch die Gegenwart sehr kleiner Mengen von Aldehyd, selbst da, wo es mit verschiedenen anderen flüssigen Verbindungen gemischt ist, mit Sicherheit nachweisen

lässt. Anders wie gegen Kaliflüssigkeit verhält sich das Aldehyd gegen erhitztes Kalihydrat oder Kalikalk, wenn man es gasförmig über dieselben leitet; es erfolgt dann nämlich eine Zerlegung des Hydratwassers, mit dessen Sauerstoff es sich unter Entbindung von Wasserstoffgas zu Essigsäure oxydirt die mit dem Kali verbunden bleibt. — Mit Kalium und Natrium vereinigt sich das Aldehyd unter Wasserstoffgasentwickelung.

Durch Silberoxyd wird das Aldehyd, wenn man die wässerige Lösung desselben damit erwärmt, unter Reduction des Silbers oxydirt. Das reducirte Metall setzt sich dabei an der Glaswand als blanker Metallspiegel ab. Dieselbe Veränderung erfährt salpetersaures Silberoxyd durch Aldehyd, nachdem man der Flüssigkeit wenige Tropfen Ammoniak hinzugefügt hat. Durch dieses Verhalten lassen sich ebenfalls sehr kleine Quantitäten Aldehyd deutlich nachweisen. Das Oxydationsproduct des Aldehyds ist in beiden Fällen wahrscheinlich Essigsäure. Liebig hat, beobachtet, dass nach dem Erwärmen der wässerigen Aldehydlösung mit Silberoxyd die von dem reducirten Silber abfiltrirte Flüssigkeit ein Silbersalz enthält, dessen Säure eben so wie das Aldehyd die Fähigkeit hat, Silberoxyd zu reduciren und sich mit dem Sauerstoff desselben in Essigsäure zu verwandeln. Wenn man nämlich jene Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt, wodurch Silberoxyd ausgefällt wird, und sie alsdann zum Kochen erhitzt, so erhält man metallisches Silber und essigsauren Baryt. Liebig hat diese zwischen dem Aldehyd und der Essigsäure liegende intermediäre Säure Aldehydsäure genannt und aus den angeführten Daten geschlossen, dass sie nach der Formel: $HO . C_4 H_3 O_3$ zusammengesetzt sein möchte. Es ist übrigens nicht gelungen, dieselbe oder Salze davon rein darzustellen. Gmelin (s. dessen Handbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. IV, S. 614) vermuthet, dass beim Erhitzen einer wässerigen Aldehydlösung mit Silberoxyd gleich von Anfang an essigsaures Silberoxyd entstehe, und dass, da die Reduction des Silberoxyds durch Aldehyd nur langsam vor sich geht, und da ferner eine wässerige Lösung des Aldehyds von diesem auch in der Wärme noch etwas zurückhält, diese Menge des rückständigen, noch unveränderten Aldehyds in der von dem reducirten Silber abfiltrirten Lösung, nach Fällung des aufgelösten Silberoxyds durch Baryt, beim Erwärmen die beobachtete Reduction des Silberoxyds bewirke.

Das Verhalten des Aldehyds gegen Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Cyansäure wird weiter unten besprochen werden. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd vergl. S. 696.

Isomerische Modificationen des Aldehyds. Das Aldehyd ist in hohem Grade geneigt, wahrscheinlich durch Aenderungen in der molekularen Gruppirung der Atome, in verschiedene isomere Verbindungen von sehr abweichenden Eigenschaften sich umzuwandeln, deren nicht weniger als drei, nämlich eine feste und zwei flüssige, bekannt sind.

Metaldehyd hat **Liebig** die feste Modification genannt, welche sich bildet, wenn man reines Aldehyd in verschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit sich selbst überlässt. Man sieht alsdann lange feine Nadeln oder durchsichtige farblose Säulen in der Flüssigkeit anschiessen, die nach und nach an Grösse zunehmen, zuweilen aber auch wieder verschwinden. Diese Krystalle, welche die nämliche Zusammensetzung haben wie das Aldehyd, sind vierseitige Prismen, geruchlos, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und daraus krystallisirbar. Sie sind ziemlich hart, lassen sich indessen leicht zu Pulver zerreiben. Ueber 100° C. sublimirt das Metaldehyd, ohne zu schmelzen, der Dampf verdichtet sich wieder zu feinen schneeweissen, leichten Flocken. In einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 180° C. erhitzt, geht es wieder in gewöhnliches Aldehyd über (**Geuther**).

Elaldehyd ist die bei gewöhnlicher Temperatur der Luft flüssige, aber bei 0° C. erstarrende Modification des Aldehyds genannt, welche sich nach **Fehling** bildet, wenn man wasserfreies, über Chlorcalcium aufbewahrtes Aldehyd längere Zeit einer starken Kälte aussetzt. Es scheidet sich dann zugleich mit Metaldehyd in langen durchsichtigen Säulen aus, die sich von jenem dadurch unterscheiden, dass sie schon bei + 2° C. schmelzen. Es erstarrt wieder bei 0° C., siedet bei 94° C., hat einen brennenden Geschmack und einen, dem gewöhnlichen Aldehyd ähnlichen, jedoch weniger erstickenden Geruch. Seine Dampfdichte beträgt 4,516, und ist dreimal so gross wie die des Aldehyds (1,53). Es besitzt demnach ein dreimal so hohes Atomgewicht wie dieses, so dass seine Zusammensetzung durch die empirische Formel: $C_{12}H_{12}O_6$ auszudrücken ist. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert, reducirt aber, wie das Aldehyd, beim Erhitzen Silberoxyd, wobei sich das Silber als schwarzes Pulver, nicht als Spiegel, absetzt. In Aether gelöst, absorbirt es Ammoniakgas nicht. Es wird durch Schwefelsäure, besonders beim Erwärmen, leicht geschwärzt.

Paraldehyd ist von **Gerhardt** eine dritte, von **Weidenbusch** entdeckte, ebenfalls flüssige Modification des Aldehyds genannt, in welche letzteres durch Contact mit verdünnten Säuren übergeht und welche auf folgende Weise erhalten wird. Zu reinem, mit dem halben Volumen Wasser vermischtem Aldehyd wird ein Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure gefügt, und die Flüssigkeit alsdann unter 0° C. erkältet. Nach kurzer Zeit setzt sich Metaldehyd in feinen Nadeln ab, und die darüber stehende Flüssigkeit verliert den Aldehydgeruch gänzlich, auch ist sie dann nicht mehr mit Wasser mischbar. Sie wird mit Wasser gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei der grösste Theil bei 125° C. übergeht. Das so gewonnene Paraldehyd ist ein dünnflüssiges, klares Liquidum von eigenthümlichem, aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Sein Dampf hat dieselbe Dichte

wie das Elaldehyd; es unterscheidet sich jedoch von diesem wesentlich durch seinen höheren Siedepunkt, wie auch durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Bei längerer Berührung mit Wasser verwandelt es sich in eine stark sauer reagirende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, aus der bisweilen Krystalle anschiessen. Welche Producte hierbei entstehen, ist noch nicht bekannt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Paraldehyd durch dieselben Säuren, welche bei niederer Temperatur seine Bildung aus dem Aldehyd vermitteln, in höherer Temperatur wieder in normales Aldehyd verwandelt wird, und zwar ist eine Spur von Schwefelsäure oder Salpetersäure genügend, um bei Siedhitze diese Umwandlung zu bewirken.

Verbindungen des Aldehyds. Das Aldehyd geht verschiedene Verbindungen ein, zunächst mit Ammoniak, welches dabei, wie es scheint, sich mit dem freien Wasserstoffatom des Aldehyds zu Ammonium vereinigt. Ausserdem giebt es Verbindungen des Aldehyds mit Säuren, worin es als schwache zweisäurige Basis auftritt, von welchen Verbindungen bis jetzt nur die essigsaure untersucht ist. Endlich vereinigt es sich auch mit Aethyloxyd und ähnlichen Basen zu ätherartigen Verbindungen, in denen es als zweibasische Säure fungirt.

Aldehyd-Ammoniak: $H_3N . C_4H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_4N \end{matrix}\right\} C_2O_2$. Diese schon mehrfach erwähnte, von Liebig entdeckte Verbindung entsteht durch unmittelbare Vereinigung der beiden Bestandtheile. Ammoniak wird von reinem Aldehyd unter Wärmeentwickelung verschluckt, und letzteres verwandelt sich damit in eine weisse Krystallmasse. Deutlicher krystallisirt erhält man die Verbindung, wenn man das Aldehyd vorher mit wasserfreiem Aether vermischt, die ätherische Lösung mit Ammoniakgas sättigt und mehrere Tage stehen lässt.

Das Aldehyd-Ammoniak bildet farblose, durchsichtige, glasglänzende und stark lichtbrechende Rhomboëder von der Härte des Zuckers, die sich ziemlich leicht zu Pulver zerreiben lassen. Es hat einen eigenthümlichen, ammoniakalisch terpentinartigen Geruch, schmilzt zwischen 70° und 80°C. und lässt sich bei 100°C. unverändert überdestilliren; es ist leicht entzündlich. Mit Wasser ist es in jedem Verhältnisse mischbar, und diese Lösung reagirt alkalisch; in Alkohol ist es weniger, in Aether schwer löslich. Wenn man seine alkoholische Lösung mit dem gleichen Volum Aether vermischt und alsdann ruhig stehen lässt, so erhält man es in besonders schönen und deutlichen Krystallen; gleichfalls durch langsames Erkalten seiner Lösung in warmem Essigäther. Die Krystalle werden an der Luft, namentlich im Sonnenlichte erst gelb, hernach braun und schmierig, und riechen dann nach verbrannten Thierstoffen. Beim Erhitzen der so veränderten Masse sublimirt reines weisses Aldehyd-Ammoniak mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes, welcher essigsaures Ammoniak nebst noch einem anderen Ammoniaksalze enthält.

Verdünnte Säuren, auch Essigsäure, zersetzen die Verbindung in

Aldehyd und Ammoniaksalz, welches erstere bei gelindem Erhitzen überdestillirt (vergl. S. 718). Es ist bemerkenswerth, dass reines farbloses Aldehyd-Ammoniak durch Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt wird, während das Aldehyd für sich so leicht sich damit verharzt. — Gegen Silberoxyd verhält sich die warme wässerige Lösung desselben ähnlich dem reinen Aldehyd. Unter Freiwerden von Ammoniak wird das Silberoxyd gelöst, und ein Theil desselben dann sogleich wieder zu metallischem Silber reducirt, welches als Metallspiegel die Glaswand bekleidet. Das gelöst gebliebene Silberoxyd wird durch Barytwasser gefällt, und dann durch ferneres Kochen auch zu Metall reducirt, worauf die Flüssigkeit essigsauren Baryt enthält.

Beim Vermischen einer concentrirten wässerigen Auflösung des Aldehyd-Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein weisser feinkörniger Niederschlag, der sich durch Waschen mit Alkohol, worin er schwer löslich ist, reinigen lässt. Diese Verbindung enthält die Bestandtheile jener beiden Salze, doch ist ihre empirische Zusammensetzung noch nicht ganz genau festgestellt. Sie ist im Wasser löslich; die Lösung verliert beim Kochen Aldehyd, während zugleich ein Theil des Silbers reducirt wird.

Das Aldehyd-Ammoniak vereinigt sich direct mit schwefliger Säure zu einer salzartigen Verbindung, dem schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak: $C_4H_4O_2, H_3N . S_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_4N \end{matrix}\right\} C_2O_2 . S_2O_4$. Man erhält dieselbe nach Redtenbacher am besten, wenn man in die alkoholische Lösung des Aldehyd-Ammoniaks schwefligsaures Gas leitet. Dasselbe wird davon unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge absorbirt, und sobald die von aussen gut abgekühlte Flüssigkeit anfängt, sauer zu reagiren, scheidet sich jenes Salz als weisse Krystallmasse ab, die auf einem Filter mit starkem Alkohol ausgewaschen und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet wird. Es ist in Wasser wie auch in gewöhnlichem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol nur wenig löslich; die Lösungen reagiren sauer. Es gelingt nicht, durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum das Salz wieder in fester Form zu erhalten; höchstens bilden sich einige wenige Krystalle, der grösste Theil bleibt als zähe, gummiartige Masse zurück. — An der Luft erleidet die Verbindung auch im trocknen Zustande eine allmälige Veränderung; bei 100° C. der Luft ausgesetzt, wird sie gelb, dann bräunlich und verliert dabei bedeutend an Gewicht, unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Taurin (eines aus der Galle gewonnenen Körpers, welcher mit dem sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak gleiche Zusammensetzung hat). Wenn man das feste, trockne Salz in einer hermetisch verschlossenen Röhre, also bei Abschluss der Luft, auf 100° C. erhitzt, so verändert es sich nur wenig; erst bei 120° bis 140° C. erfolgt Zersetzung.

Starke Säuren zerlegen dasselbe unter Entbindung von schwefliger

Säure und Aldehyd. Gegen Kali verhält es sich beim Erhitzen gerade so wie Aldehyd. — Durch rasches und starkes Erhitzen der trocknen Verbindung mit der vierfachen Menge von Kali-Kalk verwandelt es sich in schwefelsaures Salz und Dimethylamin: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H\end{matrix}\right\}N$,

$$2(KO.HO) + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_4N\end{matrix}\right\} C_2O_2 . S_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H\end{matrix}\right\}N + 2(KO.SO_3) + 2HO.$$

Das saure schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak ist, wie schon erwähnt, isomer mit dem Taurin, doch ist es bis jetzt nicht gelungen, das eine in das andere überzuführen.

Das **Aldehyd-Ammoniak** liefert unter dem Einflusse verschiedener Agentien mancherlei sehr interessante neue Producte, deren genauere Beschreibung erst später an anderen Stellen gegeben werden soll. So verwandelt es sich mit **Schwefelwasserstoff**, wenn man dasselbe in seine wässerige Lösung leitet, in Schwefelammonium, Wasser und eine schwefelreiche Salzbasis, das **Thialdin**: $C_{12}H_{13}NS_4$:

$$\underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_4N\end{matrix}\right\} C_2O_2\right)}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + 6HS = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin}} + 2H_4NS + 6HO.$$

Eine analoge Veränderung und Bildung von Selenaldin bewirkt auf gleiche Weise Selenwasserstoff.

Mit **Schwefelkohlenstoff** vereinigt sich in Alkohol gelöstes Aldehyd-Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von Wasser zu **Carbothialdin** ($C_{10}H_{10}N_2S_4$), einer schwachen Salzbasis von noch unbekanntem Atomgewichte, welche sich in glänzenden weissen Krystallen ausscheidet:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_4N\end{matrix}\right\} C_2O_2\right)}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + 2CS_2 = \underbrace{C_{10}H_{10}N_2S_4}_{\text{Carbothialdin}} + 4HO.$$

Ueberlässt man eine Mischung von Aldehyd-Ammoniak, Blausäure und so viel verdünnter Salzsäure, dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt, in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so bilden sich, besonders im Sonnenlichte, farblose Krystallnadeln von **Hydrocyanaldin**: $C_{18}H_{12}N_4$, zugleich mit Chlorammonium und Wasser (**Strecker**):

$$\underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_4N\end{matrix}\right\} C_2O_2\right)}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + \underbrace{3(HC_2N)}_{\text{Blausäure}} + 2HCl = \underbrace{C_{18}H_{12}N_4}_{\text{Hydrocyanaldin}} + 2H_4NCl + 6HO.$$

Das durch Abwaschen mit wenig kaltem Wasser gereinigte Hydrocyanaldin ist ein indifferenter Körper, geschmacklos, in kochendem Wasser und in Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder in farblosen Schuppen, aus verdünnterer Lösung in

nadelförmigen Krystallen ab. In höherer Temperatur schmilzt es, und sublimirt bei nicht zu schnellem Erhitzen unverändert; rasch erhitzt, zerlegt es sich unter Schwärzung und Ausgabe eines der Blausäure ähnlichen Geruchs. Die wässerige Lösung wird in der Kälte durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; erst beim Erhitzen der mit Salpetersäure stark angesäuerten silberhaltigen Lösung zum Kochen erfolgt Ausscheidung von Cyansilber, während gleichzeitig Aldehyd frei wird.

Kalilauge entbindet aus dem Hydrocyanaldin beim Erhitzen Ammoniak, und gleichzeitig bräunt sich die Flüssigkeit durch gebildetes Aldehydharz. — Es ist nicht gelungen, Verbindungen des Körpers darzustellen, und es ist deshalb auch sein Atomgewicht noch nicht festgestellt.

Wenn man die obige Mischung von wässerigem Aldehyd-Ammoniak, Blausäure und Salzsäure erwärmt und im Wasserbade zur Trockne verdampft, so erfolgt die Umwandlung in anderer Weise. Es bildet sich nämlich alsdann aus jenen Stoffen, unter Assimilation der Bestandtheile des Wassers, Chlorammonium und die Chlorwasserstoff-Verbindung einer Amidosäure, der Amidopropionsäure: $HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O$ (bisher Alanin genannt), nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_4N\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}}+\underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure}}+2HCl+HO=\underbrace{\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O.HCl}_{\text{Chlorwasserstoff-Amidopropionsäure}}+H_4NCl.$$

Die Amidopropionsäure, mit der Amidoessigsäure: $HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O$ (Glycocoll) und der Amidocapronsäure: $HO.\left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O$ (Leucin) homolog und in seinem chemischen Verhalten sehr ähnlich, wird nach Strecker durch salpetrige Säure in Milchsäure umgewandelt, und vermittelt daher die Bildung der letzteren aus Aldehyd, wie dann weiter aus Aethylalkohol. Umgekehrt ist, wie schon S. 717 bemerkt, Aldehyd ein Zersetzungsproduct der Milchsäure.

Trigensäure. — Aldehyd und Cyansäurehydrat wirken, selbst wenn man durch kaltes Wasser von aussen abkühlt, so heftig auf einander ein, dass leicht explosionsartige Aufkochung erfolgt, sobald man mehr als einige wenige Gramme mit einander mischt. Ist jedoch das Aldehyd durch Eis auf 0° C. abgekühlt, so mischt es sich unverändert mit jener Säure, und erst wenn hernach das Gemisch die Lufttemperatur annimmt, beginnt eine ruhig fortgehende Kohlensäureentwickelung, die dann wie in einer gährenden Flüssigkeit lange anhalten kann. Das Product ist entweder eine zähe, halb starre Masse, oder eine syrupdicke, gelbliche Flüssigkeit, in der sich allmälig Krystallrinden bilden. Nach Liebig und Wöhler enthält dieselbe neben Aldehyd-Ammoniak, Cyamelid und vielleicht noch anderen Körpern als Hauptzersetzungsproduct eine feste kry-

stallisirende Substanz mit sauren Eigenschaften, welcher sie den Namen — Trigensäure — gegeben haben. Dieselbe ist nach der Formel: $C_3H_7N_3O_4$ zusammengesetzt und als eine Verbindung von Aldehyd-ammoniak mit 2 Atomen Cyansäure, $= \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_4N\end{matrix}\right\} C_2O_2 \,.\, 2\,C_2NO$, zu betrachten, dem sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak entsprechend. Bei ihrer Bildung treten 3 Atome Cyansäurehydrat und 1 Atom Aldehyd in Wechselwirkung, wobei zunächst die 3 Atome Cyansäurehydrat sich in 1 Atom Ammoniak, 2 Atome Kohlensäure und 2 Atome wasserfreie Cyansäure: $3\,(HO\,.\,C_2NO) + H_3N + C_2O_4 + 2\,C_2NO$, umwandeln, von denen die Kohlensäure gasförmig entweicht, das Ammoniak mit dem Aldehyd-Atom zu Aldehyd-Ammoniak sich vereinigt, und die beiden Atome wasserfreier Cyansäure mit letzterem in Verbindung treten:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{3\,(HO\,.\,C_2NO)}_{\text{Cyansäurehydrat}} = C_2O_4 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_4N\end{matrix}\right\} C_2O_2\,.\,2\,C_2NO}_{\text{Trigensäure.}}$$

Um die Trigensäure oder das saure cyansaure Aldehyd-Ammoniak aus obiger Masse rein darzustellen, löst man diese in mässig starker heisser Salzsäure auf, und hält die Flüssigkeit so lange im Sieden, als noch Aldehyddampf weggeht. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich dann beim Erkalten die meiste Trigensäure krystallinisch aus, deren Menge sich bei längerem Stehen noch vermehrt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge liefert durch Concentriren mittelst Eindampfens noch mehr davon. Gewöhnlich sind die Krystalle etwas gelblich gefärbt; durch Auflösen in siedendem Wasser und Behandlung mit wenig Thierkohle ist jedoch die Verbindung leicht vollkommen farblos zu erhalten.

Die Trigensäure krystallisirt in kleinen, meist sternförmig vereinigten Prismen, reagirt und schmeckt schwach sauer, ist in Wasser schwer löslich, in heissem leichter als in kaltem, in Alkohol fast unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich zugleich unter Entwickelung von Dämpfen, die stark nach Chinolin (eine organische Salzbasis) riechen, welches letztere nach den Versuchen von Wöhler und Liebig hierbei in der That entsteht. Unter den Producten findet sich auch Cyansäure, die besonders in dem letzten Stadium der Zersetzung entweicht.

Die Lösung von Trigensäure wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, mischt man aber nach und nach verdünntes Ammoniak hinzu, so scheidet sich das sogenannte trigensaure Silberoxyd als pulveriger, weisser, am Lichte sich violett färbender Niederschlag ab. Es kann aus heissem Wasser, worin es sich löst, umkrystallisirt werden. Zwischen 120° und 130° C. verliert es Wasser und wird rein hellbraun. Ueber 160° C. erhitzt, schmilzt es, schwärzt sich, und zerlegt sich dann wie die Säure. — Die bei 160° C. getrocknete Verbindung ist nach der empi-

rischen Formel: $C_8 H_6 Ag N_3 O_4$ zusammengesetzt. Man kann sie als saures cyansaures Aldehyd-Ammoniak betrachten, in dessen Ammonium-atom 1 Atom Silber für 1 Atom Wasserstoff eingetreten ist, wie die Formel: $\left.\begin{matrix}C_2 H_3 \\ (H_3 Ag) N\end{matrix}\right\} C_2 O_2 \, . \, 2 C_2 N O$ ausdrückt. Es ist nicht bekannt, ob dieses Salz, in wässeriger Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Chlornatrium versetzt, das Silber als Chlorsilber ausgiebt. Die über die Constitution desselben eben ausgesprochene Ansicht würde an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es sich bestätigen sollte, dass die Ausscheidung des Chlorsilbers unter den angegebenen Verhältnissen nicht oder wenigstens nicht sogleich erfolgt.

Essigsaures Aldehyd: $\left.\begin{matrix}C_2 H_3 \\ H\end{matrix}\right\} C_2 O_2 \, . \, 2 C_4 H_3 O_3$. — Wenn man reines Aldehyd (1 Aeq.) und wasserfreie Essigsäure (2 Aeq.) in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 12 Stunden lang auf 180°C. erhitzt und das gewöhnlich bräunlich gefärbte Product hernach fractionirt destillirt so erhält man, nachdem zuerst unverändertes Aldehyd und Essigsäure abdestillirt sind, eine zwischen 140° und 170° C. übergehende Flüssigkeit, die durch Waschen mit Wasser, worin sie untersinkt, von noch beigemengter Essigsäure befreit wird, und dann nach voraufgegangenem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium eine constante Siedetemperatur von 168,8° C. zeigt. Diese Verbindung hat die obige Zusammensetzung. Sie riecht nach Zwiebeln und zugleich nach Rauch, reagirt sauer, wahrscheinlich in Folge einer partiellen Zersetzung bei der Rectification. Sie ist in der Hitze wenig beständig und scheint sich durch öftere Destillationen nach und nach zu zersetzen (Geuther). Mit Kalihydrat erhitzt bräunt sie sich, und giebt dann unter gleichzeitiger Bildung von essigsaurem Kali den nämlichen eigenthümlichen Geruch aus, welchen Aldehyd für sich in Berührung mit Kali erzeugt. — Aetzbaryt ist ohne zersetzende Wirkung; aber nach Zusatz von etwas Wasser erfolgt dieselbe Veränderung, welche Kalihydrat hervorbringt. — Salpetersaures Silberoxyd wird davon nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak beim Erwärmen reducirt, unter Abscheidung von grauem metallischen Silber (Geuther).

Wasserfreie Benzoësäure und Bernsteinsäure sollen nach Geuther ähnliche Verbindungen mit Aldehyd eingehen.

Aldehyd-Aethyloxyd (Acetal): $2 C_4 H_5 O \, . \, \left.\begin{matrix}C_2 H_3 \\ H\end{matrix}\right\} C_2 O_2$. — Diese zuerst von Döbereiner beobachtete, später von Liebig untersuchte und hernach von Stass rein dargestellte Substanz bildet sich aus dem Alkohol durch mancherlei Oxydationsmittel unter allen den Verhältnissen, wo Aldehyd auftritt. Sie ist eine Verbindung von Aldehyd mit 2 Atomen Aethyloxyd, worin ersteres als zweibasische Säure fungirt, gleich wie es in der vorigen Verbindung als zweisäurige Base auftritt.

Das Acetal ist ein farbloses, ätherartiges Liquidum von eigenthümlichem angenehmen Geruch und frischem Geschmack, mit einem Nachgeschmack nach Haselnüssen. Es ist weniger leicht beweglich als Aether, hat bei 22° C. ein specif. Gewicht von 0,821; siedet bei 104° C. Seine Dampfdichte beträgt 4,141. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bedarf davon bei 25° C. sein achtzehnfaches Volumen; die Löslichkeit vermindert sich aber mit der Zunahme der Temperatur. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Chlorcalcium ausgeschieden, aus der alkoholischen Lösung nur dann, wenn dieselbe vorher mit Wasser versetzt ist. Es hält sich an der Luft unverändert.

Zur Darstellung des Acetals sind verschiedene Vorschriften gegeben. Stass hat sich der folgenden Methode bedient:

Mit Salzsäure ausgezogene und darauf ausgeglühte Bimssteinstückchen werden, mit absolutem Alkohol befeuchtet, auf dem Boden eines kurz- und weithalsigen Glasballons von circa 50 Litres Inhalt ausgebreitet, und darüber so viele flache, mit einer dünnen Schicht Platinschwarz bedeckte Glasschalen aufgestellt, als der Ballon zu fassen vermag. Dieser wird darauf mit einer gut schliessenden Glasplatte bedeckt und einer Temperatur von mindestens 20° C. so lange ausgesetzt, bis der Alkohol fast ganz in Essigsäure umgewandelt ist. Man giesst alsdann auf den Boden des Gefässes 1 bis 2 Litres 60procentigen Alkohol (doch darf der Bimsstein nicht ganz davon bedeckt werden), bedeckt aufs Neue und überlässt das Ganze drei Wochen lang derselben Temperatur, während dem man von Zeit zu Zeit den Zutritt der Luft gestattet. Die Flüssigkeit, welche nach dieser Zeit die Consistenz der Schwefelsäure erlangt hat, wird abgehoben und durch eine gleiche Quantität 60procentigen Alkohols ersetzt. Nachdem man sich auf diese Weise einige Litres der sehr sauren Flüssigkeit verschafft hat, wird sie mit kohlensaurem Kali neutralisirt, darauf mit trocknem Chlorcalcium gesättigt und der Destillation unterworfen, bis etwa $^1/_4$ von ihrem Volumen übergegangen ist, welches in einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage aufgefangen wird. Geschmolzenes Chlorcalcium scheidet aus dem Destillat augenblicklich eine beträchtliche Menge eines sehr flüchtigen ätherartigen Liquidums von erstickendem Geruch ab, welches Aldehyd, Essigäther, Alkohol und Acetal enthält. Nachdem dasselbe mit einer Pipette abgehoben ist, lässt man durch behutsames Hinzufügen von Wasser zu der rückständigen concentrirten Salzlösung eine neue Portion davon sich abscheiden, welche man mit der ersteren vereinigt.

Um aus jenem Gemisch das Acetal zu gewinnen, wird es so lange mit gepulvertem Chlorcalcium versetzt, als dieses noch darin zerfliesst. Die darüberstehende Flüssigkeit wird decantirt, und aus einem Wasserbad bei einer den Siedepunkt derselben nie ganz erreichenden Temperatur vorsichtig destillirt, bis das Destillat eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr reducirt. Der aldehydfreie

Rückstand wird darauf zur Zerstörung des Essigäthers in einem verschliessbaren Gefässe mit einem grossen Ueberschusse einer concentrirten wässerigen Kalilauge versetzt und unter häufigem Umschütteln einige Tage damit in Berührung gelassen. Die decantirte Flüssigkeit lässt sich endlich durch ein- bis zweimaliges Schütteln mit ihrem gleichen Volum Wasser und durch Behandeln mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium vom Alkohol befreien, worauf man sie aus einer kleinen Retorte, auf deren Boden sich ein Stück Platindraht oder Quecksilber befindet, destillirt. Der Siedepunkt der so gereinigten Verbindung liegt zwischen 104 und 106° C.

Nach Stass wird das Acetal ebenfalls in nicht unbeträchtlicher Menge erhalten, wenn man durch 80procentigen Alkohol bei einer Temperatur von 10° bis 15° C. so lange Chlorgas leitet, bis eine Probe davon durch Wasser getrübt wird, ein Zeichen, dass Substitutionsproducte sich zu bilden beginnen. Dies stark sauer gewordene Liquidum wird dann destillirt, bis etwa ein Viertheil desselben übergegangen ist, das Destillat mit Kreide neutralisirt und nochmals rectificirt, wobei man wiederum nur das erste Viertel auffängt. Aus diesem Producte scheidet Chlorcalcium rohes Acetal aus, welches, wie bei der obigen Darstellung, mit Aldehyd, Essigäther und Alkohol gemengt ist, und davon auf die beschriebene Weise getrennt werden muss.

Nach Wurtz (Annales de Chimie et de Physique [3] Bd. 48, p. 370) gewinnt man das Acetal durch Destillation einer Mischung von 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. Schwefelsäure, 2 Thln. Wasser und 2 Thln. Alkohol, wie man sie zur Darstellung des Aldehyds anwendet (vergl. S. 717) aus einer geräumigen Retorte. Man destillirt, nachdem das anfangs eintretende starke Aufschäumen nachgelassen hat, etwa 3 Theile der Flüssigkeit ab, und rectificirt die durch mehrere solcher Operationen erhaltenen, mit einander vereinigten Destillate aus einem Kolben, welcher mit der Seite 284 abgebildeten Kugelröhre versehen ist und durch diese ebenso mit einem Kühlapparat communicirt. Sobald das in der Kugelröhre befindliche Thermometer auf 80° C. gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt, und dann noch das zwischen 80° und 95° C. Uebergehende gesondert aufgefangen. Beide Producte enthalten Acetal. Der erste, unter 80° C. übergegangene Theil des Destillats wird mit gepulvertem Chlorcalcium versetzt und nach einigen Stunden aus dem Wasserbade destillirt. Was dabei unter 60° C. übergeht, enthält vorzugsweise Aldehyd und wird beseitigt. Das nachher zwischen 60° bis 80° C. erhaltene Destillat wird mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium vermischt, auf dessen Oberfläche sich dann eine reichliche Menge einer ätherartigen, das Acetal enthaltenden Flüssigkeit abscheidet. Diese Flüssigkeitsschicht wird mit der anderen vermischt, welche man aus dem bei obiger erster Rectification zwischen 80° und 95° C. übergegangenen Product dadurch abscheidet, dass man davon etwa ein Drittheil abdestillirt, das Destillat mit Chlorcalcium versetzt und diese Operation so oft

wiederholt, bis das Uebergehende mit concentrirter Chlorcalciumlösung sich nicht mehr mischt.

Die so durch Chlorcalciumlösung ausgeschiedenen, mit einander vereinigten Flüssigkeitsmengen enthalten Aldehyd, viel Essigäther und Acetal. Man schüttelt das Ganze zunächst vorsichtig mit kaustischer Kalilauge, wodurch das Aldehyd verharzt und auch der grösste Theil des Essigäthers zersetzt wird. Nach einigen Stunden wird die braun gefärbte, auf der Kalilauge schwimmende Flüssigkeit abgehoben und destillirt, das Destillat mit Chlorcalciumlösung vermischt, und die sich nicht damit mischende, obenauf schwimmende Flüssigkeitsschicht, welche nun viel Acetal enthält, mit dem zweifachen Gewicht kaustischer Kalilauge in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, um den beigemischten Essigäther vollständig zu zerstören. Nach dem Erkalten wird die obere, schwach braun gefärbte Flüssigkeitsschicht, deren Volumen sich sichtlich vermindert hat, von der Kalilauge abgehoben und destillirt. Man versetzt darauf das Destillat mit concentrirter Chlorcalciumlösung, nimmt das oben Abgeschiedene ab und lässt es mit gröblich gepulvertem Chlorcalcium eine zeitlang digeriren. Die davon abgegossene Flüssigkeit destillirt dann zum grössten Theile zwischen 100° und 105° C. über. Durch wiederholte Rectification erhält man das Acetal rein und von constantem Siedepunkt (104° C.).

Das Acetal wird durch Kalihydrat und Kalilauge bei Luftabschluss nicht verändert; auch eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wirkt selbst beim Erwärmen nicht zersetzend darauf ein. — In Berührung mit Platinschwarz und atmosphärischer Luft geht es bald in Aldehyd und zuletzt in Essigsäure über.

In concentrirter Salzsäure löst es sich auf, die Lösung schwärzt sich nach einigen Tagen und enthält dann eine bedeutende Menge Aethylchlorür aufgelöst. — Fünffach-Chlorphosphor wirkt ziemlich energisch darauf ein, und erzeugt daraus ebenfalls Chloräthyl in reichlicher Menge.

Wenn man Acetal mit dem mehrfachen Gewicht Eisessig in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre im Oelbade erhitzt, so entsteht essigsaures Aethyloxyd und wahrscheinlich gleichzeitig die oben beschriebene Verbindung von Essigsäure mit Aldehyd.

Es wurde schon oben bemerkt, dass sich unter den Producten der Einwirkung des Chlors auf Alkohol, wenn man mit dem Einleiten des Gases aufhört, sobald die Flüssigkeit durch Wasser anfängt getrübt zu werden, Acetal befindet. Durch noch längeres Einleiten von Chlor in 80grädigen Alkohol unter Vermeidung der Temperaturerhöhung hat Lieben folgende chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetals erhalten.

Einfach gechlortes Acetal: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right\} . \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$. — Das rohe

saure Product wird mit einer mässig concentrirten Lösung von Chlorcalcium geschüttelt und das abgeschiedene Oel nach dem Entwässern über geschmolzenem Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man die unter 170° C. und die zwischen 170° und 185° übergehenden Portionen gesondert auffängt. Wird alsdann das unter 170° C. Uebergegangene mit warmer Kalilauge behandelt, so erhält man ein Oel abgeschieden, woraus durch fractionirte Destillation das einfach gechlorte Acetal gewonnen wird, dessen Siedetemperatur zwischen 1.. und 160° C. liegt. Es besitzt einen angenehm ätherartigen Geruch, ist 1,0195 specif. Gewicht und 5,38 Dampfdichte (Lieben).

Durch wiederholte Rectificationen des bei obiger Destillation zwischen 170° und 185° C. übergegangenen Products erhält man das

Zweifach gechlorte Acetal: $2\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O\,.\,\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, als ein im Wasser unlösliches, angenehm und aromatisch riechendes Oel von 1.. specif. Gewicht bei 14° C., welches mit heller russender und grün gesäumter Flamme brennt, und durch Kalilauge nicht angegriffen wird. Seine Dampfdichte beträgt 6,45 (Lieben).

Ein dreifach gechlortes Acetal: $\left.\begin{matrix}C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O\\C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}\,.\,\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ hat Dumas durch Einwirkung von Chlorgas auf starken Alkohol erhalten.

Aldehyd-Methyloxyd: $2\,C_2H_3O\,.\,\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, und Aldehyd-Methyloxyd-Aethyloxyd: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}\,.\,\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, hat Wurtz auf folgende Weise erhalten. Man mengt in einer geräumigen Retorte 200 Thle. Braunstein mit einer Mischung von 300 Thln. Schwefelsäure und 300 Thln. Wasser, und fügt dann eine Mischung von 110 Thln. Alkohol und 90 Thln. Holzgeist hinzu. Nachdem die erste heftige Einwirkung und das Aufschäumen nachgelassen hat, destillirt man ein der angewandten Mischung der Alkohole gleiches Flüssigkeitsvolum ab, rectificirt das Destillat, und fängt dabei die unter 68° C. und die zwischen 68° und 85° C. übergehenden Portionen gesondert auf. Dieselben werden dann ganz auf dieselbe Weise behandelt, wie vorhin bei der Darstellung des Acetals nach Wurtz angegeben ist. Aus der resultirenden durch Chlorcalciumlösung abgeschiedenen Flüssigkeit gewinnt man nach Behandlung mit kaustischer Kalilauge ein ätherartiges Product von eigenthümlichem Geruch, welches die beiden obigen Verbindungen enthält, mit Spuren von Methylal *) und mit Acetal gemengt. Man trennt

*) Das S. 243 beschriebene Methylal: $C_6H_8O_4$, ist eine dem Acetal corresp-

sie durch fractionirte Destillationen mittelst der S. 284 beschriebenen Vorrichtung, wobei die fast sogleich 60° C. erreichende Siedetemperatur langsam auf 70° C. steigt, und hernach wiederum von 80° sich langsam auf 90° C. erhebt. Durch öfters wiederholte fractionirte Destillation der beiden zwischen jenen Temperaturgrenzen siedenden Flüssigkeiten erhält man ein bei 65° C. und ein bei 85° C. siedendes Product.

Ersteres, das Aldehyd-Methyloxyd, ist ein leicht bewegliches, farbloses Liquidum von penetrantem, ätherartigem Geruch. Es hat 0,8555 specif. Gewicht, ist in Wasser schwer löslich und brennt mit leuchtender, weisser, blau gesäumter Flamme.

Das zweite bei 85° C. siedende Product ist das Aldehyd-Methyloxyd-Aethyloxyd. Es ist eine leicht bewegliche, stark ätherartig, dem Acetal ähnlich riechende Flüssigkeit von 0,8535 specif. Gewicht, in etwa dem funfzigfachen Volumen Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Es wird aus der alkoholischen Lösung durch wässeriges Chlorcalcium und, wenn sie nicht zu reich an Alkohol ist, auch durch Wasser gefällt. Seine Dampfdichte beträgt 3,475.

Aethylenoxydhydrat.

Glycol. — Neben dem Aldehyd existirt noch eine zweite Verbindung von gleicher Zusammensetzung, die aber, wie es scheint, mit jenem nicht identisch ist. Sie ist ein zweisäuriges Oxyd, im freien Zustande noch nicht dargestellt, dagegen in Verbindung mit Säuren und Wasser bekannt. Sie ist im Jahre 1856 von Wurtz entdeckt und mit dem wenig passenden Namen Glycol belegt.

Zusammensetzung: $C_4H_4O_2 . 2HO$. — Das Aethylenoxydhydrat ist eine farblose, etwas süss schmeckende Flüssigkeit, die bei 195° C. siedet und unverändert überdestillirt, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Man erhält dasselbe am besten aus der gleich zu beschreibenden essigsauren Verbindung und zwar nach Wurtz auf folgende Weise: In einem Kolben werden 6 Grm. essigsaures Aethylenoxyd mit 4,6 Grm. frisch geglühtem und gepulvertem Kalihydrat versetzt. Alsbald findet eine lebhafte von Wärmeentwickelung begleitete Einwirkung statt, wobei sich festes essigsaures Kali bildet. Um die Zersetzung zu vollenden, muss der Kolben hernach noch zwei Stunden lang auf etwa 180° C. erhitzt werden. Wird alsdann, nachdem eine kleine Destillationsröhre auf den Kolben gesetzt ist, die Temperatur des Oelbades allmälig auf 250° bis 260° C. gesteigert, so geht das Aethylenoxydhydrat als farblose Flüssigkeit in die Vorlage über. Dieselbe wird rectificirt und

---

dirende Verbindung des noch unbekannten Aldehyds der Ameisensäure: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$, mit 2 At. Methyloxyd, nämlich $2\, C_2H_3O . \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$.

dabei das zwischen 190° und 200° C. Uebergehende gesondert aufgefangen.

In Berührung mit Platinschwarz wird das reine wie auch das zu dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnte Aethylenoxydhydrat le[illegible] zu Kohlensäure oxydirt, und dem dabei erglühenden Platinschwarz [illegible] den sich hernach nur Spuren von Oxyessigsäure beigemengt. — D[illegible] längere Berührung mit kalter Salpetersäure wird es, wie bereits S. [illegible] ausführlicher angegeben, vollständig in Oxyessigsäure verwandelt, bei Erhitzen mit Salpetersäure oder durch Salpetersäurehydrat zu Oxal[illegible] oxydirt.

Diese Bildungsweise hat bei einigen Chemikern die gewiss [illegible] Ansicht hervorgerufen, dass das Aethylenoxydhydrat der Alkohol [illegible] Oxyessigsäure sei, und dass die Oxyessigsäure zu dem Aethylen[illegible] hydrat in der nämlichen Beziehung stehe, wie die Essigsäure zum A[illegible] Abgesehen davon, dass dem Aethylenoxydhydrat die wesentlichsten E[illegible] genschaften der Alkohole fehlen, so ist auch die Bildung der Oxyes[illegible] säure aus diesem durchaus nicht conform der Entstehung der Essig[illegible] aus Alkohol, wovon man sich leicht durch Vergleichung der beiden [illegible] genden Gleichungen überzeugt:

$$\underbrace{HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\} C_2O}_{\text{Aethylalkohol}} + O_4 = \underbrace{HO \,.\, (C_2H_3)C_2O_2, O}_{\text{Essigsäure}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{2\,HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2}_{\text{Aethylenoxydhydrat}} + O_4 = \underbrace{HO \,.\, \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right) C_2O_2, O}_{\text{Oxyessigsäure}} + 2\,HO.$$

Das Aethylenoxydhydrat, $2\,HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$, welches nicht wie der Alkohol zwei, sondern nur ein selbständiges Wasserstoffatom [illegible] kann bei der Oxydation auch nur dieses eine Wasserstoffatom gegen Sauerstoff umtauschen, und es ist zu vermuthen, dass hierbei die dem Glycer[illegible] $3\,HO\,.(C_4H_5)C_2, O_3$, homologe dreisäurige Verbindung, $3\,HO\,.(C_2\,H_3)\,C_2$[illegible] entsteht. Die Oxyessigsäure ist Substitutionsproduct der Essigsäure, [illegible] somit wie diese von dem Aethylalkohol abzuleiten. Es möchte indessen zu prüfen sein, ob nicht neben dem Aethylalkohol noch ein zweiter Alkohol, nämlich ein Substitutionsproduct desselben, existirt, der zu jener in dem nämlichen Verhältnisse steht, wie die Oxyessigsäure zur Essigsäure und dessen Zusammensetzung durch die Formel: $HO \,.\, \left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)\\H_2\end{matrix}\right\} C_2O$ auszudrücken sein würde. Ein solcher Alkohol würde als intermediäres Oxydationsproduct ein Aldehyd von der Formel: $\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$ geben, welches mit dem Essigsäurehydrat isomer ist. Es lassen sich demselben

m den bekannten Verbindungen am besten das S. 563 ff. beschriebene nisyloxydhydrat nebst dem der Toluylsäure isomeren Anisylwasserstoff d der Anisylsäure anreihen, wie die nachfolgende Zusammenstellung igen mag:

$$\underbrace{HO.\left(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right)\right.\left.\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{Anisyloxydhydrat}} \qquad \underbrace{HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right)\right.\left.\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O}_{\text{unbekannter Alkohol der Oxyessigsäure}}$$

$$\underbrace{\left(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right)\right.\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Anisylwasserstoff (Anisylaldehyd)}} \qquad \underbrace{\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right)\right.\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{unbekanntes Aldehyd der Oxyessigsäure}}$$

$$\underbrace{HO.\left(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O}_{\text{Anisylsäure}} \qquad \underbrace{HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O}_{\text{Oxyessigsäure.}}$$

Bei allmäligem Zusatz von Fünffach-Chlorphosphor zu kalt gehalte- i Aethylenoxydhydrat erfolgt eine lebhafte Reaction, und es bildet mit unter Entwickelung von Chlorwasserstoff eine etwas zähe Flüssig- it, die durch Zusatz von mehr Chlorphosphor wieder dünnflüssiger wird. tritt alsdann ein Zeitpunkt ein, wo sich kein Chlorwasserstoff mehr twickelt, und der weiter zugesetzte Chlorphosphor sich beim Erwärmen ar löst, aber nach dem Erkalten wieder abscheidet. Wird dies Pro- ct der Destillation unterworfen, so geht zwischen 100° und 150° C. e farblose Flüssigkeit über, die aus einem Gemenge von Phosphor- rchlorid und Aethylenchlorid (dem Oel des ölbildenden Gases) besteht, lches letztere durch Schütteln mit Wasser sich von jenem leicht be- ien lässt. Obige Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underbrace{C_4H_4O_2\,.\,2HO}_{\text{Aethylenoxydhydrat}} + 2PCl_5 = \underbrace{C_4H_4Cl_2}_{\text{Aethylenchlorid}} + 2HCl + 2PO_2Cl_3.$$

Essigsaures Aethylenoxyd: $C_4H_4O_2\,.\,2C_4H_3O_3$. Es ist eine blose, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlose, in höherer Tempe- ur aber schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die vollkom- n neutral reagirt; siedet bei 185° C. und destillirt unverändert über. ist schwerer als Wasser und nur sehr wenig in demselben löslich, mit kohol leicht mischbar. Nach Wurtz erhält man dasselbe auf folgende ise:

Aethylenjodid (die S. 360 als Vinyljodür-Jodwasserstoff beschriebene rbindung) wird in kleinen Mengen mit wohlgetrocknetem essigsauren beroxyd gut gemischt. Es ist nicht rathsam, mehr als 10 Gramme der lverbindung auf einmal anzuwenden, zu deren Zersetzung 12 Gramme igsaures Silberoxyd erforderlich sind. Die Mischung wird sofort in

einen Glaskolben gebracht, wo bald eine lebhafte Einwirkung erfolgt. Die Masse färbt sich durch gebildetes Jodsilber gelb und entbindet gleichzeitig eine reichliche Menge Gas, Kohlensäure und ölbildendes Gas, die in Folge einer secundären Zersetzung entstehen.

Sobald das Gemenge sich wieder abgekühlt hat, bringt man in den Kolben eine neue Menge derselben Mischung, und fährt so fort, bis etwa 100 bis 150 Gramme Aethylenjodid verbraucht sind. Zuletzt findet sich in dem Kolben eine gelbe aus Jodsilber bestehende feste Masse, die mit essigsaurem Aethylenoxyd getränkt ist. Letzteres wird über freiem Feuer abdestillirt, und geht dabei nebst etwas Essigsäure und freiem Jod als saures braun gefärbtes Liquidum über. Es beginnt, der fractionirten Destillation unterworfen, bei 120° C. zu sieden. Wenn hernach die Siedetemperatur 160° C. erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt und das zwischen 160° und 200° C. Uebergehende gesondert aufgefangen. Dieser noch immer etwas freie Essigsäure enthaltende Theil des Destillats wird über Bleioxyd rectificirt, worauf dann das reine essigsaure Aethylenoxyd zwischen 180° und 190° C. übergeht. Etwa noch beigemischtes Jod lässt sich durch mehrmalige Rectification über Silberoxyd entfernen. Jene Bildungsweise wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{C_4H_4I_2}_{\text{Aethylenjodid}} + \underbrace{2(AgO\,.\,C_4H_3O_3)}_{\text{Essigs. Silberoxyd}} = \underbrace{C_4H_4O_2\,.\,2\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Aethylenoxyd}} + 2\,AgI.$$

Auf ähnliche Weise lässt sich mittelst des benzoësauren Silberoxyds das benzoësaure Aethylenoxyd gewinnen, eine ölartige Flüssigkeit, die noch nicht näher untersucht ist.

Das essigsaure Aethylenoxyd ist isomer, aber nicht identisch mit dem S. 728 beschriebenen essigsauren Aldehyd. Bei sonstiger Aehnlichkeit unterscheidet sich letzteres von jenem theils durch seine um 20° C. niederere Siedetemperatur, theils dadurch, dass es beim Erhitzen mit Kalihydrat kein Aethylenoxydhydrat noch eine isomere Verbindung erzeugt, sondern sich bräunt und den Geruch des sogenannten Aldehydharzes ausgiebt. Es hat sich demnach die S. 572 ausgesprochene Vermuthung, dass das in dem Aethylenoxydhydrat enthaltene Aethylenoxyd und der isomere Aldehyd identisch seien, als nicht richtig erwiesen. Gleichwohl halte ich die ebendaselbst geäusserte Ansicht aufrecht, dass das Aethylenoxydhydrat, welches Wurtz als einen zweisäurigen Alkohol bezeichnet, nicht zu der Classe der Alkohole zu zählen ist. Einer solchen Vorstellung widerspricht allein schon die Thatsache, dass das darin vorhandene Aethylenoxyd zweisäurig resp. zweibasisch ist, während alle Alkohole ein einbasisches Oxyd enthalten.

Zufällig stehen zu dem Aethylenoxydhydrat das Glyoxal und das Oxalsäurehydrat, wenn man bloss die empirische Zusammensetzung berücksichtigt, in demselben arithmetischen Verhältnisse, welches zwischen den

empirischen Formeln des Alkohols, Aldehyds und Essigsäurehydrats obwaltet:

$C_4H_6O_2$ Alkohol,	$C_4H_6O_4$ Aethylenoxydhydrat,
$C_4H_4O_2$ Aldehyd,	$C_4H_2O_4$ Glyoxal,
$C_4H_4O_4$ Essigsäurehydrat,	$C_4H_2O_8$ Oxalsäurehydrat,

jedoch mit dem sehr wesentlichen Unterschiede, dass die Glieder der ersten Reihe um je 2 Atome Wasserstoff resp. Sauerstoff, die Glieder der zweiten Reihe aber um je 4 Atome derselben Elemente differiren. Diese Zahlenverhältnisse allein berechtigen uns eben so wenig wie der zufällige Umstand, dass das Glyoxal die Eigenschaft, mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen einzugehen, mit dem Aldehyd theilt, zu der Annahme, dass das Glyoxal ein wirkliches Aldehyd, oder gar das Aldehyd des Aethylenoxydhydrats sei, auch dann nicht, wenn es gelingt, dasselbe aus letzterem durch directe Oxydation herzustellen.

Wollten wir, wie Wurtz begonnen hat, wozu aber weder ein Bedürfniss noch eine Nothwendigkeit vorliegt, den Begriff „Alkohole" so erweitern, dass auch das Aethylenoxydhydrat mit seinen Homologen und endlich sogar auch noch das Glycerin darunter Platz finden, so würden wir Gefahr laufen, denselben ganz und gar zu verlieren.

Wir halten besser daran fest, Alkohole nur diejenigen Körper zu nennen, welche sich als die Monooxydhydrate solcher Carbonylradicale darstellen, die das Carbonyl (C_2) in Verbindung mit drei Wasserstoffatomen enthalten, von welchen letzteren eins durch ein zusammengesetztes organisches Radical ersetzt sein kann, welche ferner durch Austausch einer dieser beiden selbstständigen Wasserstoffatome gegen Sauerstoff mit gleichzeitigem Verlust des basischen Wasseratoms Aldehyde liefern, und die endlich durch Aufnahme eines zweiten Sauerstoffatoms an der Stelle des zweiten Wasserstoffatoms unter Wiedereintritt des erzeugten Wassers als basisches Wasser in die zugehörenden Säuren übergehen. Ausserdem theilen die Alkohole noch die Eigenschaft mit verschiedenen anderen Körpern, dass sie durch Austausch des basischen Wassers gegen Säuren neutrale sogenannte zusammengesetzte Aether bilden, und mit Schwefelsäure und anderen mehrbasischen Säuren zu eigenthümlichen Säuren, wie die Aetherschwefelsäure u. a., zusammentreten.

Neben den Alkoholen bestehen noch Dioxydhydrate ähnlicher aber zweiatomiger Radicale nach Art des Aethylenoxydhydrats, und endlich die Trioxydhydrate noch anderer dreiatomiger Carbonylradicale, wovon das Glycerin ein Repräsentant ist. Für die beiden letzteren sind noch Collectivnamen zu suchen, wenn man nicht etwa, wenigstens für das Aethylenoxydhydrat und dessen Analoga, die freilich wenig gute Bezeichnung „Glycole" beibehalten will, und ebenso sind für sie noch die charakteristischen Eigenschaften festzustellen, in ähnlicher Weise, wie dies bei den Alkoholen geschehen ist, was aber nicht eher möglich sein wird, bis wir auf diesem Gebiete einen grösseren Schatz von Erfahrungen gesammelt haben werden.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die verschiedene Natur des Aldehyds und des isomeren Aethylendioxyds in obigen Verbindungen Folge ist von einer Verschiedenheit der molekularen Gruppirung der Bestandtheile, mit anderen Worten, dass sie in etwas verschieden constituirt sind; doch ist es für jetzt unmöglich, über die chemische Constitution des Aethylenoxydhydrats mehr als eine Vermuthung zu äussern. Es steht indessen zu erwarten, dass über diesen Gegenstand bald mehr Licht verbreitet wird.

Anhang.

Ueber die chemische Natur des Aethylens.

Die Entdeckung des Aethylenoxydhydrats und der übrigen Verbindungen des Aethylenoxyds haben über die chemische Natur des Aethylens und seiner Derivate neues Licht verbreitet und wesentlich dazu beigetragen, die Hypothese zu entkräften, welche ich S. 346 ff. über die chemische Constitution des Aethylens und der daraus abgeleiteten Haloidverbindungen zu begründen versuchte. Die dort in den Vordergrund gestellte Ansicht, dass das Aethylen und seine Abkömmlinge das Radical Vinyl, C_4H_3, enthalten, dass das Aethylen selbst Vinylwasserstoff, dessen Chlorverbindung Vinylchlorür-Chlorwasserstoff sei ff., ist mit der Zusammensetzung und dem Verhalten des Aethylenoxydhydrats nicht in Einklang zu bringen. Ich habe überhaupt seitdem die Ueberzeugung gewonnen, dass jene Hypothese consequent sich nicht weiter fortführen lässt, und lasse sie um so eher fallen, als gerade die Thatsachen, welche zuerst und hauptsächlich ihre Unhaltbarkeit erwiesen haben, auf das Bestimmteste dafür sprechen, dass die alte von Berzelius begründete Ansicht ihre Berechtigung hat, die Ansicht nämlich, dass das Aethylen, C_4H_4 (Berzelius' Elayl), ein organisches Radical sei.

Das Aethylen ist ein zweiatomiges Radical, und enthält als nähere Bestandtheile 1 At. Methyl und 1 At. Wasserstoff mit 1 At. Carbonyl verbunden, wie die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$ ausdrückt. Es gehört dem Kohlenoxydtypus an, und steht zu seinen Verbindungen, z. B. dem Aethylenchlorür, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$, und Aethylenoxyd, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, O_2$, genau in der nämlichen Beziehung wie das Kohlenoxyd, C_2O_2, zum Chlorkohlenoxyd, $(C_2O_2)Cl_2$, und zur Kohlensäure, $(C_2O_2)\,O_2$.

Gleich wie die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt werden kann, so lassen sich auch die Aethylenverbindungen leicht wieder in Aethylen

selbst, oder solche Derivate desselben zurückführen, welche ebenfalls dem Kohlenoxydtypus angehören. Das Aethylenjodid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, J_2$, zerfällt durch Erhitzen oder im Sonnenlichte geradezu in Jod und Aethylen, und ganz ähnlicher Art ist die Verwandlung, welche das Aethylenchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$, durch Kochen mit Kalilauge erfährt, wenn es sich nämlich in Chlorwasserstoff und die früher Vinylchlorür genannte Verbindung C_4H_3Cl, zersetzt. Statt dass auch hier, gleichwie bei jener Jodverbindung, die zwei mit dem Aethylen verbundenen Chloratome wieder austreten, bleibt eins derselben, nun in das Radical eingehend, an der Stelle des Wasserstoffatoms zurück, mit welchem unter dem prädisponirenden Einfluss des Kalis das andere Chloratom Salzsäure erzeugt, und es resultirt demnach eine dem Aethylen entsprechende Verbindung, das Chloräthylen, welches nach den Formeln $\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\}C_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\}C_2$ zusammengesetzt betrachtet werden kann. Ich halte es noch für unentschieden, ob das mit dem einen Chloratom aus dem Aethylenchlorid ausscheidende Wasseratom dasjenige ist, welches in der Verbindung selbständig dasteht, oder ob es aus der Gruppe C_2H_3 genommen wird. Letztere Vorstellung scheint mir die wahrscheinlichere zu sein.

Die aus diesem Chloräthylen durch Behandlung mit Fünffach-Chlorantimon oder von Chlor entstehende Verbindung, welche Seite 362 als Chlorvinylchlorwasserstoff, $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl . HCl$, beschrieben wurde, und welche man auch direct aus dem Aethylenchlorid durch Einleiten von Chlor erhält, ist einfach gechlortes Aethylenchlorid, $\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$. Durch wässerige Alkalien erleidet es genau dieselbe Veränderung, wie das Aethylenchlorid, und das dabei neben Salzsäure auftretende Product ist Dichloräthylen: $\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\}C_2$.

Das Chloräthylen und Dichloräthylen sind die einzigen bis jetzt isolirten chlorhaltigen organischen Radicale, und nehmen deshalb ganz besonders unser Interesse für sich in Anspruch, zumal da sie, wenigstens das Chloräthylen, die Fähigkeit haben, direct Verbindungen einzugehen.

Dass obiges Aethylenoxydhydrat und das Aethylenchlorid dasselbe Radical enthalten, geht bestimmt daraus hervor, dass das Aethylenoxydhydrat aus einer Aethylenverbindung (Aethylenjodid) direct entsteht, und dass es wiederum durch Chlorphosphor in Aethylenchlorid verwandelt wird. Das Aethylenoxydhydrat und Aethylenchlorid stehen augenscheinlich

in einem ganz ähnlichen Verhältnisse, wie das Aethylenoxydhydrat zum Aethylchlorür, nur mit dem Unterschiede, dass das Radical der beiden ersteren zweiatomig, das der beiden letzten einatomig ist:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2,\ O_2 . 2HO}_{\text{Aethylenoxydhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2,\ Cl_2}_{\text{Aethylenchlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O . HO}_{\text{Aethyloxydhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2,\ Cl}_{\text{Aethylchlorid.}}$$

Eine ganz analoge Zusammensetzung haben selbstverständlich die dem Aethylen homologen Körper, das Propylen, Butylen, Amylen etc. nebst deren Verbindungen.

Demnach sind auch das Propylen und seine Derivate nicht länger als Allylverbindungen anzusprechen. Das im Senföl, Knoblauch und dem neuerdings entdeckten Allylalkohol vorhandene, gemeinschaftliche, einatomige Radical $C_6H_5 = \left.\begin{matrix}C_4H^3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$, ist isomer, aber nicht identisch mit dem sauerstofffreien Radical der Propionsäure und damit diesem wahrscheinlich identischen Radical der Lipylverbindungen $C_6H_5 = (C_4H_5)C_2$, welches in jener Zusammensetzung dreiatomig ist.

Theoretische Betrachtungen über die Sättigungscapacität der einfachen und zusammengesetzten Radicale.

Eine bedeutende Erweiterung haben unsere Ansichten über die Zusammensetzungsweise der Elemente in der organischen Chemie durch die Wahrnehmung gewonnen, dass es ausser den gewöhnlichen einatomigen Radicalen auch zweiatomige, dreiatomige und vieratomige Radicale giebt. Wir nennen einatomige Radicale solche, welche äquivalent sind 1 At. Wasserstoff oder auch 1 At. Sauerstoff und für das eine oder das andere fungiren können, zweiatomige, welche 2 At. Wasserstoff, dreiatomige, welche 3 At. Wasserstoff, und endlich vieratomige Radicale, welche 4 At. Wasserstoff äquivalent sind. Unter den Carbonylradicalen sind einatomig das Methyl, H_3C_2, Aethyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H^2\end{matrix}\right\}C_2$, ferner das Acetoxyl, $(C_2H_3)C_2O_2$ ff.; zweiatomig sind das Kohlenoxyd, C_2O_2, Dihydrocarbonyl (Methylen), H_2C_2, Methylhydrocarbonyl (Aethylen), $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$; dreiatomig sind das Formyl, HC_2, Acetyl, $(C_2H_3)C_2$ ff.; vieratomig endlich ist das Carbonyl, C_2, selbst.

Die einatomigen Radicale Methyl, H_3C_2, und Acetoxyl, $(C_2H_3)C_2O_2$

binden, bei der Vereinigung mit Sauerstoff, Chlor und anderen Elementen von jedem stets nur je 1 Atom, und erzeugen damit:

$\underbrace{(H_3C_2)O}$	$\underbrace{(H_3C_2)Cl}$
Methyloxyd	Metylchlorür
$\underbrace{HO.(C_2H_3C_2O_2)O}$	$\underbrace{(C_2H_3C_2O_2)Cl}$
Acetoxylsäure	Acetoxylchlorid.

Die zweiatomigen Radicale, Kohlenoxyd, C_2O_2, und Aethylen, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$, geben durch Vereinigung von je 2 Atomen derselben Elemente die Verbindungen:

$\underbrace{(C_2O_2)O_2}$	$\underbrace{(C_2O_2)Cl_2}$
Kohlensäure	Chlorkohlenoxyd
$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, O_2 . 2HO}$	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2}$
Aethylenoxydhydrat	Aethylenchlorid.

Die dreiatomigen Radicale, Formyl, HC_2, und Acetyl, $(C_2H_3)C_2$, bilden mit je 3 Atomen jener Elemente:

$\underbrace{3HO.HC_2, O_3}$	$\underbrace{HC_2, Cl_3}$
Formyltrioxydhydrat	Chloroform
$\underbrace{3HO.(C_2H_3)C_2, O_3}$	$\underbrace{(C_2H_3)C_2, Cl_3}$
Acetyltrioxydhydrat	Acetylchlorid.

Als entsprechende Verbindungen des vieratomigen Carbonylradicals selbst können folgende angesehen werden:

$\underbrace{C_2 . O_4}$	$\underbrace{C_2, Cl_4}$	$\underbrace{H_4 C_2}$
Kohlensäure	Vierfach-Chlorkohlenstoff	Grubengas.

Die ein- resp. mehratomige Natur obiger Radicale offenbart sich ganz besonders deutlich, wenn sie in das Ammoniak als Substitute von Wasserstoffatomen eintreten. Das einatomige Methyl, H_3C_2, und Acetoxyl, $(C_2H_3)C_2O_2$, substituiren stets nur 1 At. Wasserstoff im Ammoniak; die zweiatomigen Radicale, Kohlenoxyd, C_2O_2, und Aethylen, $C_4H_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$ stets 2 Atome, und die dreiatomigen Radicale, Formyl, HC_2, oder Acetyl, $C_2H_3C_2$, alle 3 Atome Wasserstoff. Die im letzten Falle resultirenden Körper HC_2N und $(C_2H_3)C_2N$ lassen sich ihrer Zusammensetzung nach ebensowohl als Ammoniake auffassen, deren drei Wasserstoffatome durch ein dreiatomiges Radical ersetzt sind, nämlich als Formylammoniak (Formonitril) und Acetylammoniak (Acetonitril), wie sie für die Cyanüre der einatomigen Radicale H und (C_2H_3) gelten, und endlich kann man sie auch noch als Verbindungen des vieratomigen Car-

bonyls ansehen, in denen das dreiatomige Stickstoffatom den Platz von drei Wasserstoff-, Sauerstoff- oder Chloratomen ausfüllt, was sich durch die Formeln $\left.\begin{matrix}H_2\\N\end{matrix}\right\}C_2$ und $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\N\end{matrix}\right\}C_2$ ausdrücken lässt. Wie man hieraus ersieht, erlaubt die Zusammensetzung jener Verbindungen scheinbar verschiedene Auffassungen, die aber in Wirklichkeit nicht wesentlich von einander abweichen.

Ob man die Cyanwasserstoffsäure als das Cyanür des einatomigen Wasserstoffs, oder als die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Formylradicals betrachtet (nach der jetzt sehr gebräuchlichen Redeweise ausgedrückt, ob sie dem Wasserstofftypus oder dem Ammoniaktypus zugerechnet wird), hat für die allgemeinen Beziehungen keine grössere Bedeutung, als die Beantwortung der Frage, ob die Kohlensäure das Dioxyd des zweiatomigen Radicals, C_2O_2, oder das Tetraoxyd des vieratomigen Carbonylradicals sei.

Viel interessanter und wichtiger ist die Untersuchung der andern Frage, warum das Methyl einatomig, das Aethylen wie das Kohlenoxyd zweiatomig und das Acetyl dreiatomig sind. Der Grund davon ist in der Sättigungscapacität des Carbonylradicals zu suchen. Das Carbonyl, welches in der Kohlensäure mit 4 At. Sauerstoff verbunden ist, hat in dieser Verbindung denselben Werth, wie etwa 4 At. Wasserstoff, die eben erforderlich sind, um dieselbe Menge Sauerstoffatome zu sättigen, die in jener Kohlensäure durch 2 At. Kohenstoff gesättigt werden. Das Carbonyl gilt also in der Kohlensäure eben so viel als 4 At. Wasserstoff, oder da diese wiederum 4 At. Sauerstoff und Chlor äquivalent sind, eben so viel als 4 At. Sauerstoff und Chlor, und es behält diesen Aequivalentwerth überall bei, wo es aus der Kohlensäure oder einer analog zusammengesetzten Verbindung (Grubengas, Vierfach-Chlorkohlenstoff ff.) in andere Körper, z. B. als Substitut für Wasserstoff, eingeführt wird. Das Carbonyl der Kohlensäure ist 4 At. Wasserstoff äquivalent, d. h. vieratomig.

In dem dreiatomigen Formyl, HC_2, ist die Sättigungscapacität des Carbonyls durch die Vereinigung mit 1 At. Wasserstoff schon zu ein Viertheil befriedigt, und da dieses Formyl als Carbonylverbindung seine eigene Sättigungscapacität allein dem darin vorhandenen Carbonyl verdankt, so kann es nur noch drei Viertel von der Sauerstoffmenge, die das Carbonyl sättigt, aufnehmen; das Formyl stellt sich demnach als dreiatomiges Radical dar; es ist 3 At. Wasserstoff oder Sauerstoff äquivalent. — Aus demselben Grunde müssen, wie die Erfahrung längst bestätigt hat, das Aethylen und das Kohlenoxyd (C_2O_2) zweiatomige, und das Methyl oder Acetoxyl einatomige Radicale sein.

Wie man sieht, sind also jene Carbonylradicale, und dasselbe gilt von den zusammengesetzten Radicalen überhaupt, stets so viel atomig, als sie in den verschiedenen Verbindungen von dem betreffenden Typus Sauerstoff-Chlor-Wasserstoff Atome sättigen. Das Kakodyl: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}As$

auf die Arsensäure bezogen, ist dreiatomig, das Trimethylarsen, $(C_2H_3)_3As$, zweiatomig und das Tetramethylarsen, $(C_2H_3)_4As$, nur einatomig.

Wenn man diese Betrachtung auf das Wasserstoffsuperoxyd anwendet, welches ich oben in dem Radical der Oxyessigsäure als Substitut für 1 At. Wasserstoff angenommen habe, so überzeugt man sich leicht, dass dasselbe wie der Wasserstoff selbst ein einatomiges Radical ist, mit anderen Worten, dass es äquivalent ist einem Atom Wasserstoff, dessen es bedarf, um Wasser zu bilden.

Mit demselben Rechte würden wir ein Wasserstoffsuperoxyd von der Zusammensetzung HO_3, wenn ein solches existirte, für zweiatomig anzusprechen haben.

Es verdient hier übrigens noch ganz besonderer Erwähnung, dass die einzelnen Elemente häufig verschiedenen Werth haben; das Carbonyl ist nicht immer vieratomig, das Arsen nicht immer fünfatomig, der Stickstoff nicht immer dreiatomig. Gerade in Bezug auf den Stickstoff hat Gries soeben die Beobachtung gemacht, dass dieses Element nicht bloss gleichwerthig ist mit 3 At. Wasserstoff, sondern dass es auch 1 At. Wasserstoff vertreten kann, also unter Umständen auch einatomig ist. Unter den Derivaten des Phenyloxydhydrats hat nämlich Gries eine Verbindung entdeckt und zwar direct aus der S. 432 beschriebenen Amidinitrophenylsäure, $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (NO_4)^3 \\ H_2N \end{matrix}\right\} O$, durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhalten, welche nach der Formel $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ (NO_4)_2 \\ N_2 \end{matrix}\right\} O$ zusammengesetzt ist, und worin 2 At. Stickstoff für 2 At. Wasserstoff fungiren.

Das Arsen ist fünfatomig in der Arsensäure und den analogen Verbindungen, z. B. der Kakodylsäure, aber dreiatomig in der arsenigen Säure, dem Kakodyloxyd ff. — In ganz gleicher Weise existirt auch neben dem vieratomigen Carbonyl ein zweiatomiges Carbonyl, und zwar in denjenigen Verbindungen, welche vom Kohlenoxyd, C_2O_2, deriviren. Dasselbe Acetyl, $(C_2H_3)C_2$, welches wir oben als dreiatomiges Radical kennen gelernt haben, ist einatomig in den vom Kohlenoxydtypus abstammenden Verbindungen, oder mit anderen Worten, gleich wie das Carbonyl bald mit zwei und bald mit vier Atomen Sauerstoff zusammentritt, so verbindet sich auch das Acetyl bald mit einem und bald mit drei Sauerstoffatomen. Dieses einatomige Acetyl scheint in der Zimmtsäure als Substitut von 1 At. Wasserstoff enthalten zu sein: Zimmtsäure $= HO \,.\, \left(C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right.\right) C_2O_2 . O$.

In Bezug auf die Sättigung der Sauerstoffbasen durch Sauerstoffsäuren bei der Bildung von neutralen Salzen galt früher der Grundsatz, dass jede Basis zur Erzeugung neutraler Salze von den einzelnen Säuren

eben so viel Atome binde, als die Basis Sauerstoffatome enthält. Als später die zwei- und dreibasische Natur der Phosphorsäure erkannt wurde, sah man sich genöthigt, jenes Gesetz auf die einbasischen Säuren einzuschränken, und formulirte es so: „Jedes Sauerstoffatom einer Basis erfordert von den einbasischen Säuren zur Hervorbringung neutraler Salze je ein Atom, gleichviel wie viel Sauerstoffatome die Säure enthält." Aber auch in dieser Fassung hat das Gesetz keine allgemeine Gültigkeit, denn das Uranoxyd, U_2O_3, verbindet sich nicht, wie jenes Gesetz verlangt, mit 3At. Salpetersäure zu neutralem salpetersaurem Uranoxyd, sondern erfordert dazu nur 1 Atom, und zwar deshalb, weil im Uranoxyd 2 At. Sauerstoff dem Radical angehören, und in dieser Verbindungsweise auf die Sättigungscapacität dieser Basis nicht mehr influiren.

Wollte man deshalb obiges Gesetz aufrecht erhalten, so müsste man es so ausdrücken: „Jedes Sauerstoffatom einer Basis, welches ausserhalb des Radicals steht, erfordert von den einbasischen Säuren zur Hervorbringung neutraler Salze je 1 Atom, gleichviel wie viel Sauerstoffatome die Säure enthält." Wie man sieht, lässt sich hieraus eine allgemeine Definition der neutralen Sauerstoffsalze nicht mehr ableiten. Eine solche kann jedoch auf eine andere Weise gegeben werden. Neutrale Sauerstoffsalze sind nämlich alle diejenigen, deren Basis und Säure gleichviel ausserhalb der betreffenden Radicale stehende Sauerstoffatome enthalten.

Dass die Salpetersäure und Essigsäure einbasische, die Kohlensäure und Schwefelsäure zweibasische Säuren sind, hat seinen Grund darin, dass die beiden ersteren die Monoxyde der einatomigen Radicale NO_4 und $(C_2H_3)C_2O_2$, und die beiden anderen die Dioxyde der zweiatomigen Radicale C_2O_2 und S_2O_4 darstellen. Die im Radical NO_4 der Salpetersäure, $(NO_4)O$, enthaltenen vier Sauerstoffatome, sowie die in jenem Radical der Essigsäure, $(C_2H_3C_2O_2)O$, vorhandenen zwei Sauerstoffatome sind für die Sättigungscapacität jener Säuren eben so bedeutungslos, wie die zwei resp. vier Sauerstoffatome in den Radicalen der Kohlensäure, $(C_2O_2)O_2$, und Schwefelsäure, $(S_2O_4)O_2$, auf die zweibasische Natur derselben influiren. Wir können sämmtliche 4 Atome Sauerstoff in der Atomgruppe NO_4, und ebenso die 2 At. Sauerstoff in dem Radical $C_2H_3C_2O_2$ durch ein anderes Element, z. B. durch Wasserstoff, substituiren, ohne dass dadurch dem einbasischen Charakter der Verbindung Abbruch geschieht, wenn nur das eine ausserhalb dieser Radicale stehende Sauerstoffatom incontact bleibt; die resultirenden Verbindungen, das Ammoniumoxyd, $(NH_4)O$, und das Aethyloxyd, $\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\Big\}C_2\right)O$, haben in Folge dieser Substitution zwar ihren chemischen Charakter geändert, aber nicht die ursprüngliche Sättigungscapacität verloren. In gleicher Weise erhält man aus der zweibasischen Kohlensäure, $(C_2O_2)O_2$, wenn man die beiden Sauerstoffatome des Radicals durch Wasserstoff oder ein an-

loges Element substituirt, einen zwar in seinen Eigenschaften durchaus verschiedenen Körper, z. B. Aethylenoxyd, $\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2\Big)O_2$, dem aber durch die beiden ausserhalb des Radicals unverändert stehen gebliebenen Sauerstoffatome die zweibasische (resp. zweisäurige) Natur bewahrt ist.

Wenn dagegen von den beiden ausser dem Radical stehenden Sauerstoffatomen der Kohlensäure oder Schwefelsäure eines durch ein heterogenes Element, z. B. Chlor, Wasserstoff oder Methyl, substituirt wird, so verlieren damit beide Säuren die Hälfte ihrer Sättigungscapacität; die resultirenden Verbindungen, die Methylcarbonsäure (Essigsäure), $C_2O_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\O\end{matrix}\right.$ oder $(C_2H_3C_2O_2)O$, und die Methylschwefelsäure, $S_2O_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\O\end{matrix}\right.$ oder $(C_2H_3S_2O_4)O$, sind einbasische Säuren, und wenn beide Sauerstoffatome ausgetauscht sind, so ist die Sättigungscapacität gleich Null, wie sich an dem sogenannten Sulfobenzid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}S_2O_4$, deutlich zeigt.

Die Phosphorsäure verdankt ihre dreibasische Natur gewiss nur dem Umstande, dass sie das Radical PO_2, welches auch im Phosphoroxychlorid, $(PO_2)Cl_3$, als selbstständiges Radical auftritt, mit 3 At. Sauerstoff verbunden enthält, während die zweibasische Phosphorsäure als Dioxyd des Radicals PO_3, und die einbasische Säure als Monoxyd des Radicals PO_4 angesehen werden muss:

$3HO\,.\,(PO_2)'''O_3$ dreibasische Phosphorsäure,
$2HO\,.\,(PO_3)''O_2$ zweibasische Phosphorsäure,
$HO\,.\,(PO_4)'O$ einbasische Phosphorsäure.

Man erkennt bei den phosphorigsauren und unterphosphorigsauren Salzen ganz deutlich, wie die Sättigungscapacität der dreibasischen Phosphorsäure sich um ein Drittel oder zwei Drittel vermindert, wenn ein oder zwei der ausser dem Radical stehenden Sauerstoffatome in der Form von Wasserstoff, d. h. durch Wasserstoff oder ein anderes ähnliches Radical substituirt, in das Radical versetzt werden. Die zweibasische phosphorige Säure und die einbasische Unterphosphorsäure sind in der That nichts anderes, als Derivate der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure:

$3HO\,.\,(PO_2)'''O_3$ dreibasische Phosphorsäure,
$2HO\,.\,(HPO_2)''O_2$ Hydrophosphorsäure (phosphorige Säure),
$HO\,.\,(H_2PO)'O$ Dihydrophosphorsäure (unterphosphorige Säure).

Wie man sieht, ergänzen die nicht durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure und unterphosphorigen Säure die vorhandenen Sauerstoffatome zu der Zahl fünf; ihre Summe repräsentirt jedesmal die fünf Sauerstoffatome der Phosphorsäure; und weiter haben das Radical (HPO_2) der zweibasischen phosphorigen Säure und das (H_2PO_2) der einbasischen unterphosphorigen Säure dieselbe Bedeutung wie die beiden hypothetischen Radicale (PO_3) und (PO_4) der zwei-

und einbasischen Phosphorsäure. Ob wir von den drei ausser dem Radical stehenden Sauerstoffatomen der dreibasischen Phosphorsäure ein oder zwei als solche in das Radical versetzen (was wir durch Glühen der ein basisches Wasseratom enthaltenden Salze erreichen), oder ob wir das eine oder die zwei Sauerstoffatome, durch Wasserstoff substituirt, dem Radical einverleiben, ist für die Sättigungscapacität der resultirenden Verbindungen völlig einerlei.

Obige Betrachtungen geben bei weiterer Verfolgung den Schlüssel für das Verständniss der chemischen Constitution der Bernsteinsäure und ihrer Homologe, sowie auch noch anderer ähnlich constituirter Säuren, z. B. der kürzlich von Buckton und Hofmann beschriebenen Disulfometholsäure, Disulfobenzolsäure etc., ferner der Disulfanilidsäure, der Essigschwefelsäure etc.

Die zweibasische Natur aller dieser Säuren weist zunächst darauf hin, dass sie 2 At. Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthalten.

Die genannten Chemiker drücken die Zusammensetzung der Disulfobenzolsäure und ihres Barytsalzes durch die Formeln $C_{12}H_4S_4O_{12}$ und $C_{12}(H_4Ba_2)S_4O_{12}$ aus. Da die beiden Atome Baryum als Baryumoxyd in der Verbindung enthalten sind, so giebt man denselben besser die empirische Formel $2 BaO . C_{12}H_4S_4O_{12}$. Der Umstand, dass die Disulfobenzolsäure auf dieselbe Weise gebildet ist, wie die Phenylschwefelsäure $HO . C_{12}H_5(S_2O_4)''O$, und dass sie sogar aus letzterer durch Hinzutritt von S_2O_6 direct hervorgeht, lässt mit Grund vermuthen, dass beide eine ähnliche Constitution besitzen. Wie die Bildung der einbasischen Phenylschwefelsäure aus Benzol und Schwefelsäure:

$$\underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + (S_2O_4)''O_2 = \underbrace{HO.(C_{12}H_5)S_2O_4)''O}_{\text{Phenylschwefelsäure,}}$$

darin besteht, dass von den beiden ausserhalb des Radicals (S_2O_4) stehenden Sauerstoffatomen eines mit 1 At. Wasserstoff des Benzols Wasser bildet, und dass nun das Phenyl, $C_{12}H_5$ (d. i. Benzol minus 1 At. Wasserstoff) dieses Sauerstoffatom in der Schwefelsäure substituirt, — ebenso ist auch der Uebergang der Phenylschwefelsäure in Disulfobenzolsäure zu erklären. Ein neues Atom der zweibasischen Schwefelsäure, $(S_2O_4)''O_2$ tritt mit der Phenylschwefelsäure in Wechselwirkung; auch hier geht aus der Zusammensetzung dieser Schwefelsäure 1 At. Sauerstoff heraus um mit 1 At. Wasserstoff des Phenyls Wasser zu bilden, und das übrig bleibende Phenylen, $C_{12}H_4$, füllt nun als zweiatomiges Element an Stelle von 2 At. Sauerstoff aus:

$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)(S_2O_4)''O}_{\text{Phenylschwefelsäure}} + (S_2O_4)''O_2 = 2\,\underbrace{HO.(C_{12}H_4)''(S_2O_4)''_2O_2}_{\text{Disulfobenzolsäure}}$$

oder wenn man die Disulfobenzolsäure aus Benzol und Schwefelsäure ableiten will:

$$\underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + 2\,(S_2O_4, O_2) = \underbrace{2\,HO\;(C_{12}H_4)''(S_2O_4)''_2O_2}_{\text{Disulfobenzolsäure.}}$$

Es lässt sich demnach die Disulfobenzolsäure ähnlich wie die Phenylschwefelsäure auf die Zusammensetzung der Schwefelsäure zurückführen; sie ist aus 2 At. der zweibasischen Schwefelsäure, nämlich aus dem Atomcomplex $(S_2O_4)''_2O_4$ hervorgegangen durch Substitution zweier Atome Sauerstoff durch das zweiatomige Phenylen $(C_{12}H_4)''$. Sie ist zweibasisch, weil sie 2 At. Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthält. Eine ganz gleiche chemische Constitution haben die anderen von Buckton und Hofmann beschriebenen Säuren:

Disulfometholsäure . . .	$2\,HO.(C_2H_2)''(S_2O_4)''_2O_2$
Disulfätholsäure	$2\,HO.(C_4H_4)''(S_2O_4)''_2O_2$
Disulfopropionsäure . . .	$2\,HO.(C_6H_6)''(S_2O_4)''_2O_2$
Disulfonaphtolsäure . . .	$2\,HO.(C_{20}H_6)''(S_2O_4)''_2O_2$

welchen die folgenden einbasischen Säuren entsprechen:

Methylschwefelsäure . .	$HO.(C_2H_3)(S_2O_4)''O$
Aethylschwefelsäure . .	$HO.(C_4H_5)(S_2O_4)''O$
Propylschwefelsäure . .	$HO.(C_6H_7)(S_2O_4)''O$
Naphthylschwefelsäure .	$HO.(C_{20}H_7)(S_2O_4)''O$

Die Bildung und Zusammensetzung der von Buckton und Hofmann geichfalls dargestellten zweibasischen Disulfanilsäure ist ebenfalls den vorigen ganz entsprechend. Sie entsteht aus der Sulfanilidsäure, $HO.\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N(S_2O_4)''O$, d. i. eine aus $(S_2O_4)''O_2$ und Anilin, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, dadurch entstandene Säure, dass das einatomige Anilid (Anilin minus 1 At. Wasserstoff) das eine als Wasser ausgeschiedene Sauerstoffatom der Schwefelsäure vertritt. Wenn das einatomige Anilid der Sulfanilidsäure durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure noch ein Atom Wasserstoff verliert, so wird es zweiatomig. Man hat nämlich das zweiatomige $(C_{12}H_5)N$ als eine Verbindung des dreiatomigen Stickstoffs mit dem einatomigen Phenyl anzusehen; oder mit anderen Worten: der Körper $(C_{12}H_5)N$ ist eine Stickstoffverbindung, welche noch 2 At. Wasserstoff aufnehmen muss, um die Sättigungscapacität des Stickstoffatoms zu befriedigen, und ist daher selbst 2 At. Wasserstoff äquivalent. Die rationelle Zusammensetzung der Sulfanilidsäure und der Disulfanilsäure spricht sich demgemäss in nachstehenden Formeln aus:

$$\text{Sulfanilidsäure:}\quad HO.\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N(S_2O_4)''O,$$

$$\text{Disulfanilsäure:}\quad 2\,HO.(C_{12}H_5N)''(S_2O_4)''_2O_2.$$

Auch die Essigschwefelsäure und Benzoëschwefelsäure schliessen sich, was ihre Bildung und Zusammensetzung betrifft, eng an die obigen Säuren an, die Essigschwefelsäure läuft parallel der Disulfometholsäure, und die Benzoëschwefelsäure mit der Disulfobenzolsäure, wie die nachfolgende Zusammenstellung ihrer rationellen Formeln ausweist:

$$\underbrace{2HO.(C_2H_2)''\begin{Bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{Bmatrix}O_2}_{\text{Disulfometholsäure}} \qquad \underbrace{2HO.(C_2H_2)''\begin{Bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{Bmatrix}O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}}$$

$$\underbrace{2HO.(C_{12}H_4)''\begin{Bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{Bmatrix}O_2}_{\text{Disulfobenzolsäure}} \qquad \underbrace{2HO.(C_{12}H_4)''\begin{Bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{Bmatrix}O_2}_{\text{Benzoëschwefelsäure.}}$$

Diese beiden Säuregruppen unterscheiden sich, wie man sieht, nur dadurch, dass die Glieder der einen Gruppe, das zweiatomige Radical C_2O_2, an der Stelle des in den Gliedern der andern Gruppe vorhandenen zweiatomigen Radicals S_2O_4 enthalten. Die Bildung der Essigschwefelsäure aus Essigsäure und Schwefelsäure, sowie ferner ihre Umwandlung durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure in Disulfometholsäure wird durch folgende Gleichungen am einfachsten interpretirt:

$$\underbrace{HO.(C_2H_3)(C_2O_2)O}_{\text{Essigsäurehydrat}} + \underbrace{(S_2O_4)''O_2}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{2HO.(C_2H_2)''\begin{Bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{Bmatrix}O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}}$$

$$\underbrace{2HO.(C_2H_2)''\begin{Bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{Bmatrix}O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}} + \underbrace{(S_2O_4)''O_2}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{2HO.(C_2H_2)''\begin{Bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{Bmatrix}O_2}_{\text{Disulfometholsäure}} + \underbrace{C[illegible]}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Obige Betrachtungsweise eröffnet uns die Aussicht auf die Entdeckung noch einer anderen Reihe von Säuren, welche dreibasisch sein werden. Es liegt nämlich nahe zu vermuthen, dass neben der Methylschwefelsäure und Disulfometholsäure eine dritte Säure existirt, welche die Bestandtheile der Disulfometholsäure mit den Elementen von 1 At. Wasser verbunden enthält, und welche vielleicht durch starkes Erhitzen des letzteren mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre entsteht. Ihre Zusammensetzung würde durch die Formel $3HO.(C_2H[illegible])(S_2O_4)[illegible]$ auszudrücken sein. Aehnlich constituirte Säuren würden folgerecht aus allen den anderen Disulfosäuren, wie auch aus der Essigschwefelsäure und Benzoëschwefelsäure hervorgehen.

Ich bin der Ansicht, dass die entwickelten Principien noch auf eine andere Classe bekannter organischer Säuren anzuwenden sind, nämlich die Bernsteinsäure nebst den homologen und analogen zweibasischen Säuren. Ich vermuthe, dass die Bernsteinsäure zur Propionsäure in der nämlichen Beziehung steht wie die Disulfätholsäure zur Aethylenschwefelsäure, mit anderen Worten, dass sie von 2 At. zweibasischen Kohlensäure derivirt, und zwar an der Stelle von 2 At. Sauerstoff 1 At. des zweiatomigen Aethylens enthält. Diese Ansicht spricht sich in der rationellen Formel der Bernsteinsäure: $2HO.(C_4H_4)''(C_2O_2)''_2O_2$ oder $2HO.(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{Bmatrix}O_2$ aus. Die erwähnten Beziehungen der Bernsteinsäure zu jenen anderen Säuren erhellen am besten aus nachfolgender Zusammenstellung der betreffenden Formeln:

$\underbrace{HO.(C_4H_5)(S_2O_4)''O}_{\text{Aethylschwefelsäure}}$ $\underbrace{2HO.(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Disulfätholsäure}}$

$\underbrace{HO.(C_4H_5)(C_2O_2)''O}_{\text{Propionsäure}}$ $\underbrace{2HO.(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$

Dieser Auffassung gemäss würde man die rationelle Zusammensetzung, z. B. der homologen Brenzweinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure und Brenzölsäure, sowie der Phtalsäure ff. durch folgende Formeln auszudrücken haben:

Bernsteinsäure . . .	$2HO.(C_4H_4)''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$
Brenzweinsäure . .	$2HO.(C_6H_6)''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$
Adipinsäure	$2HO.(C_8H_8)''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$
Pimelinsäure . . .	$2HO.(C_{10}H_{10})''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$
Korksäure	$2HO.(C_{12}H_{12})''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$
Brenzölsäure . . .	$2HO.(C_{16}H_{16})''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$
Phtalsäure	$2HO.(C_{12}H_4)''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$

Obigen zweibasischen Säuren schliesst sich noch die dreibasische Bernsteinschwefelsäure an, welche nach der Formel, $3HO.(C_4H_3)'''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_3$ zusammengesetzt ist, worin (C_4H_3), d. i. $(C_2H_3)\,C_2$ (Methylcarbonyl oder Acetyl) als dreibasisches Radical fungirt. Auch bei diesen ziemlich complicirt zusammengesetzten, sauerstoffreichen Säuren finden wir bestätigt, dass die Zahl der basischen Wasseratome gleich ist der Anzahl von Sauerstoffatomen, welche sich ausserhalb des Säureradicals befinden. Die Bernsteinschwefelsäure enthält solcher Sauerstoffatome drei, und ist darum dreibasisch.

Schwefelaldehyd.

Methylhydrocarbonsulfid. — Von **Weidenbusch** entdeckt und Acetylmercaptan genannt. — Zusammensetzung: $C_4H_4S_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2S_2$. — Diese Verbindung ist als Aldehyd zu betrachten, dessen

beide Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, und steht demnach z. jenem in ähnlicher Beziehung, wie das Mercaptan (s. S. 199) zu d. Alkohol, weshalb sie auch Acetylmercaptan genannt ist. Sie bildet s. direct aus dem Aldehyd durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

Lässt man durch eine wässerige Lösung von Aldehyd anhalt. einen Strom von Schwefelwasserstoff streichen, so trübt sich die Flüss. keit, und bei vollkommener Sättigung setzt sich am Boden des Gefä. ein dickflüssiges, wasserhelles Oel ab. Aus einem unvollständig Schwefelwasserstoff gesättigten Wasser findet die Abscheidung des . langsam und schwierig statt. — Wird dieses Oel, durch Decant. vom Wasser getrennt, mit einem Tropfen concentrirter Schwefels. versetzt, oder leitet man Salzsäuregas hindurch, so erstarrt es au. blicklich unter Entbindung von Schwefelwasserstoff zu einer we. krystallinischen Masse. Bei Anwendung von mehr Schwefelsäure sich diese feste Substanz unter vorübergehender Bräunung wieder sie wird aber durch Wasser wieder ausgefällt. Dieselbe ist das Schw. aldehyd, und lässt sich durch Sublimation oder Umkrystallisiren aus A. kohol leicht reinigen.

Dieses Schwefelaldehyd krystallisirt in blendend weissen, glän. den Nadeln von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch, fängt s. bei 45° C. an zu sublimiren, und setzt sich dabei an den kält. Theilen des Gefässes als schneeähnliche lockere Masse ab. Es i. Alkohol und Aether löslich, Wasser nimmt nur wenig von ihm auf. Be. Kochen des letzteren destillirt es unverändert mit demselben über. — Durch Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit wird es nicht verändert; C. gas verwandelt es in ein ölartiges Liquidum von ausserordentlich widr. Geruch; concentrirte Salpetersäure zersetzt es unter Aufbrausen. — Be. Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit salpetersaurem Silber. ebenfalls in Alkohol gelöst, entsteht ein dicker weisser Niederschlag. sich bei Siedhitze unter Abscheidung von etwas Schwefelsilber a. Die Flüssigkeit setzt beim Erkalten weisse, perlmuttglänzende Blätt. ab, welche aus 3 At. Schwefelaldehyd und 2 At. salpetersaurem Sil. oxyd bestehen: $3 (C_4 H_4 S_2) + 2 (Ag O . N O_5)$. Die Verbindung fä. sich am Licht schnell dunkel und wird durch Alkalien unter Al. von Schwefelaldehyd zerlegt. Beim Eindampfen der wässerigen Lös. zersetzt sie sich unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Der vorhin erwähnte, ölartige Körper, aus welchem sich das Schw. felaldehyd durch Zusatz von Säuren erzeugt, hat eine solche Zusamm. setzung: $(C_{12} H_{13} S_7)$, dass man ihn als eine Verbindung von Schwefelald. mit Schwefelwasserstoff, und zwar als $3 (C_4 H_4 S_2) + HS$ betrachten k. Diese Zusammensetzung erklärt leicht die Zersetzung in Schwef. und Schwefelwasserstoff, welche er durch Schwefelsäure erfährt. Das r Oel, welches sich aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Alde. lösung absetzt, muss, nachdem man es vom darüberstehenden Wasser möglichst befreit hat, zur völligen Entwässerung in den luftverdünnt.

Raum gebracht werden. Durch Chorcalcium kann dies nicht geschehen, weil es sich damit schon in der Kälte unter Bildung von Schwefelcalcium zersetzt.

Es ist eine dickliche, wasserhelle Flüssigkeit von heftigem, unangenehmem Knoblauchgeruch, der lange und hartnäckig anhängt, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, auch mit fetten und ätherischen Oelen mischbar. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,134. Es fängt erst bei 180° C. an zu sieden, verdunstet jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch, und erfüllt alle Räume mit seinem unerträglichen Geruch. Beim Destilliren steigt der Siedepunkt unter Bräunung des Oels und Zersetzung desselben, und zuletzt bleibt eine schmierige, braune, beim Erkalten zu einem Kuchen von Krystallen erstarrende Masse zurück, welche Schwefelaldehyd ist. Ueberhaupt hält das Schwefelaldehyd in jenem Oel den Schwefelwasserstoff nur lose gebunden. Die Trennung derselben erfolgt schon bei längerem Stehen des mit dem Oel gesättigten Wassers an der Luft unter Ausscheidung des Schwefelaldehyds, welches hernach durch neues Einleiten von Schwefelwasserstoff mit diesem sich wieder zu der obigen Verbindung vereinigt. Sie erfolgt ferner, wenn man das Oel unter eine Glasglocke über Schwefelsäure bringt, so wie auch durch Einleiten von Chlor, wovon ein Ueberschuss sogleich eine weitere Zersetzung des Schwefelaldehyds bewirkt.

Wird Ammoniakgas in das Oel geleitet, so verwandelt sich dieses durch Aufnahme von 1 At. des ersteren, und unter Ausscheidung von 3 At. Schwefelwasserstoff in Form von Schwefelammonium, in dieselbe Salzbasis, Thialdin, $C_{12}H_{13}NS_4$, welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Aldehyd - Ammoniak erhalten wird.

Chloral.

Trichlormethylhydrocarbonoxyd. — Ist 1832 von Liebig entdeckt und durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol erhalten. Der Name Chloral ist aus Chlor und der ersten Silbe von Alkohol gebildet.

Zusammensetzung: $C_4HCl_3O_2 = \left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$. Letztere Formel stellt das Chloral in nahe Beziehung zum Aldehyd, und lässt es als Substitutionsproduct desselben erscheinen, welches an der Stelle von Methyl, Trichlormethyl enthält:

$$\text{Aldehyd} \;.\;.\; \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2,$$

$$\text{Chloral} \;.\;.\; \left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2.$$

Es ist übrigens zu bemerken, dass das Chloral direct aus dem Aldehyd noch nicht hat dargestellt werden können; durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entstehen, wie S. 696 besprochen ist, Acetoxylchlorid und Chloracetoxylchlorid, nicht aber Chloral.

Das Chloral ist eine farblose, leicht bewegliche, fettig anzufühlende Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch, die Augen zu Thränen reizend. Es schmeckt fettig, später erzeugt es ein schrumpfendes Gefühl auf der Zunge. Sein specif. Gewicht ist 1,518 bei 0° C.; es siedet bei 99,1° C. unter 746^{mm} Luftdruck (H. Kopp); die Dampfdichte beträgt 5,13 (ber. 5,10). Es ist mit Wasser leicht mischbar, und verbindet sich damit zu einer festen, in mehr Wasser auflöslichen Verbindung, dem Chloralhydrat. Auch mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältnisse. Die wässerige Lösung reagirt nicht sauer, auch wird darin das Chlor durch Silbersalze nicht angezeigt. Es löst, besonders in der Wärme, Schwefel, Phosphor und Jod, letzteres mit Purpurfarbe leicht auf, ohne davon zersetzt zu werden.

Wie schon bemerkt, erhält man das Chloral aus dem Alkohol durch Einwirkung von Chlor, und zwar durch so langes Einleiten desselben, bis es damit keine Salzsäure mehr erzeugt. Zu diesem Zwecke füllt man eine tubulirte Retorte mit länglichem tiefen Bauch, deren aufwärts gekehrter Hals mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates luftdicht verbunden ist, zur Hälfte mit absolutem Alkohol, und leitet in diesen mittelst einer bis auf den Boden der Retorte hinabreichenden Röhre, gut getrocknetes Chlorgas im raschen Strome. Das im Verlaufe der Operation in Menge sich entwickelnde salzsaure Gas, sowie das später unabsorbirt hindurchgehende Chlor müssen aus dem oberen Theil des Kühlapparates durch eine Glasröhre ins Freie oder in einen gut ziehenden Schornstein geleitet werden. Das Chlor wird anfangs vollständig absorbirt und die Flüssigkeit, welche sich damit stark erhitzt, muss zur Vermeidung der Entzündung durch kaltes Wasser gut abgekühlt werden. Erst wenn dieselbe nach einiger Zeit anfängt sich gelb zu färben, ein Zeichen, dass das Chlor bei dieser niederen Temperatur nicht mehr völlig absorbirt wird, entfernt man das die Retorte umgebende kalte Wasser. Später muss die Einwirkung des Chlors durch Erwärmen unterstützt werden, und die Erhitzung ist sogar zuletzt beinahe bis zum Sieden der Flüssigkeit zu steigern.

Der Alkohol wird im Verlaufe jenes Processes immer dicklicher, seine Siedetemperatur steigt, und zuletzt, wenn bei starker Erhitzung das Chlor ohne Freiwerden von Salzsäure unabsorbirt hindurchgeht, so ist er in ein dickflüssiges Liquidum verwandelt, welches nach dem Erkalten meist zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Obige Operation ist ziemlich zeitraubend; zur Umwandlung von 200 Grammen Alkohol ist ungefähr 12 Stunden lang ununterbrochen fortgesetztes Einleiten von Chlor erforderlich.

Jenes Rohproduct ist indessen nicht Chloral, sondern unreines Chloralhydrat: $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2 . 2HO$, dessen beide Wasseratome einem secundären Zersetzungsprocess aus dem ersten Stadium der Einwirkung des Chlors auf Alkohol ihren Ursprung verdanken. Ein Theil der Salz-

säure nämlich, welche während der ganzen Dauer der Operation in so reichlicher Menge gebildet wird, bewirkt partiell eine Zersetzung des Alkohols in Aethylchlorür und Wasser, wovon ersteres besonders zu dem Zeitpunkte, wo die Flüssigkeit erwärmt wird, mit der überschüssigen Salzsäure gasförmig entweicht.

Um aus dem rohen Chloralhydrat reines Chloral darzustellen, vermischt man dasselbe, so lange es noch flüssig ist, mit dem sechsfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure, und lässt beide so lange mit einander in Berührung, bis ersteres sich völlig in eine harte porcellanartige Masse verwandelt hat. Die Schwefelsäure entzieht hierbei dem Chloralhydrat das Wasser und bewirkt dann weiter die Umwandlung des entwässerten Chlorals in die unlösliche Modification. Dieses feste Chloral, welches auf der Schwefelsäure schwimmt, wird durch einen Scheidetrichter von derselben so viel wie möglich getrennt, hernach unter Wasser möglichst fein zerrieben und dann auf einem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Durchlaufende sich frei von Schwefelsäure zeigt. So behandelt ist das feste Chloral frei von Alkohol, Aether, Essigsäure und anderen Beimengungen. Es wird scharf getrocknet und schliesslich in einer Retorte auf 180° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgt die Umwandlung der festen Modification in flüssiges Chloral, welches zugleich farblos und ohne Bildung anderer Zersetzungsproducte vollständig überdestillirt.

Nach Städeler (Annalen der Chemie, Bd. 61, S. 102) gewinnt man das Chloral auch durch Destillation von Stärke oder Zucker mit Braunstein und Salzsäure. 1 Thl. Stärke wird mit 7 Thln. roher Salzsäure, welche möglichst frei von schwefliger Säure sein muss, nachdem sie mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, in einem geräumigen Kolben gelinde erwärmt, bis die anfangs kleisterartige Masse flüssig geworden ist. Nachdem diese wieder erkaltet ist, wird sie mit 3 Thln. Braunstein und etwas Kochsalz versetzt (letzteres um die in der Salzsäure meist vorhandene Schwefelsäure zu binden) und alsdann destillirt. Das Erhitzen muss so geschehen, dass der Siedepunkt möglichst schnell erreicht wird. Alsdann aber muss sogleich alles Feuer entfernt werden; denn das Gemisch bläht sich in Folge reichlicher Kohlensäureentwickelung stark auf, und siedet auch ohne Zuführung von Wärme noch eine Zeitlang fort. Später wird aufs Neue erhitzt, und die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis in dem wässerigen Destillat concentrirte Kalilauge keine Trübung mehr verursacht. (Die bei Vorhandensein von Chloral durch Kali bewirkte Trübung rührt von ausgeschiedenem Chloroform, dem Zersetzungsproduct desselben, her.) Man fügt nachher der siedenden Mischung durch ein gleich anfangs mittelst eines gut schliessenden Korkes in den Kolben eingesetztes Trichterrohr von Zeit zu Zeit Salzsäure in kleinen Portionen hinzu, und beendet die Destillation, wenn sich weder durch den Geruch noch durch Kali in dem Destillat die Gegenwart von Chloral nachweisen lässt.

Im Anfange geht mit dem wässerigen Destillat ein schweres, fast farbloses Oel über, welches darin untersinkt und wie Chloroform riecht. Man trennt es von der übrigen Flüssigkeit, sättigt diese, theils zur Erhöhung der Siedetemperatur, theils um das Wasser besser zurückzuhalten, mit halb soviel Kochsalz, als sie überhaupt zu lösen vermag, und unterwirft sie alsdann einer abermaligen Destillation. Das Destillat befreit man von einem gleich anfangs sich ausscheidenden, schwefelgelben, scharf riechenden Oel, und wiederholt dann damit die Rectification nach jedesmaligem Zusatz von Kochsalz noch einige Male, bis man zuletzt eine ziemlich concentrirte Chlorallösung hat.

Auf die Entfernung dieses ölartigen Körpers ist grosse Sorgfalt zu verwenden, da seine Gegenwart die weitere Reinigung des Chlorals erschwert und die Ausbeute verringert. Schneller als durch blosse fractionirte Destillationen lässt sich derselbe dadurch beseitigen, dass man die Destillate vor jedesmaliger Rectification mit Kreide übersättigt, welche während des Siedens auf jenen zersetzend einwirkt, das Chloral dagegen unverändert lässt.

Die concentrirte Chlorallösung, welche immer noch durch beigemischtes Oel gelblich gefärbt ist, wird schliesslich mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt und aus dem Oelbade bei 120° C. destillirt. Es geht alsdann farbloses Chloralhydrat über, welches bald krystallinisch erstarrt und den Retortenhals leicht verstopft. Um dies zu verhüten, muss man denselben fortwährend gelinde erwärmen.

Sobald die Destillation sich verlangsamt, steigert man allmälig die Temperatur des Oelbades. Das nun übergehende Chloralhydrat ist durch einen fremden Körper gelblich oder bräunlich gefärbt, welcher bei etwa 150° bis 160° C. gleichzeitig mit Wasser in ölartigen Tropfen übergeht, übrigens verschieden ist von dem letztgenannten schwefelgelben Oel.

Das so gewonnene unreine Chloralhydrat wird mit dem drei- bis vierfachen Volumen Schwefelsäure vermischt und gelinde erwärmt, worauf das Chloral als wasserhelle Schicht sich auf der Schwefelsäure abscheidet, welche letztere unter Schwärzung und Salzsäureentwickelung zugleich den ölartigen Körper zerstört. — Dieses Chloral, welches ausser Chlorwasserstoff keine wesentlichen Beimengungen enthält, wird von der Schwefelsäure abgehoben, für sich einige Zeit zum Kochen erhitzt, dann noch einmal mit einer geringen Quantität Schwefelsäure destillirt, und endlich einer Rectification über fein zertheilten völlig wasserfreien Aetzkalk unterworfen. Das Destillat ist reines Chloral.

Unlösliches Chloral. — Aehnlich wie das Aldehyd hat auch das Chloral die Fähigkeit und Neigung, sich in eine isomerische feste Modification umzuwandeln, welche sich leicht wieder in die normale flüssige Modification zurückführen lässt. Diese schon oben erwähnte feste Verbindung, das sogenannte unlösliche Chloral, entsteht, wenn man reines liquides Chloral oder auch Chloralhydrat mit dem vier- bis sechsfachen

Volumen concentrirter Schwefelsäure schüttelt, und hernach noch einige Zeit damit in Berührung lässt. Dieselbe Umwandlung, welche hier nach wenigen Stunden vollendet ist, erfolgt auch ohne Mitwirkung eines andern Körpers. Es ist nämlich mehrfach beobachtet worden, dass in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrtes reines Chloral nach längerer Zeit allmälig fest wird. Dies geschieht jedoch nicht immer. Ich habe selbst bereitetes reines flüssiges Chloral nach länger als zwölf Jahren noch unverändert gefunden. Die Gegenwart von etwas Wasser scheint jede spontane Umwandlung sehr zu beschleunigen.

In dieser Modification erscheint das Chloral als amorphe porcellanartige Masse, oder als schneeweisses Pulver. Es ist in Wasser unlöslich, und deshalb leicht von etwa noch beigemengtem flüssigen Chloral oder von Schwefelsäure zu trennen (s. S. 753). Auch Alkohol und Aether lösen es, selbst beim Sieden, nicht. Es besitzt einen schwachen, ätherartigen Geruch und verdunstet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, leichter im Vacuum. In einer Retorte auf 180° C. erhitzt, geht es wieder in liquides Chloral über, welches dabei überdestillirt.

Das flüssige Chloral verbindet sich beim Vermischen mit wenig Wasser mit demselben unter Wärmeentwickelung und erstarrt kurze Zeit darauf zu einer weissen undurchsichtigen Krystallmasse, dem Chloralhydrat: $\left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2 . 2HO$. Dasselbe löst sich leicht in einer grösseren Menge Wasser auf; wird diese Lösung im Vacuum über Schwefelsäure oder an der Luft verdampft, so erhält man es daraus in rhombischen Blättern krystallisirt, die allmälig sich verflüchtigen. Seine Dampfdichte ist gleich 2,76 gefunden. Mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, giebt es an diese seine beiden Wasseratome ab und geht in Chloral (die feste Modification) über. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure destillirt neben flüssigem Chloral noch Chloralid (s. d.) über.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das flüssige Choral, wie Städeler neuerdings beobachtet hat, in mehrfacher Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Aldehyd. Wie dieses vereinigt es sich mit zweifach schwefligsaurem Natron oder Ammoniak leicht zu einer krystallinischen Verbindung, beim Kochen mit Blausäure und Salzsäure giebt es eine syrupartige, der Milchsäure ähnliche Säure. Es bildet mit Ammoniak eine Verbindung, welche, ähnlich wie Aldehyd-Ammoniak, aus Silberlösung das Silber in spiegelnder Form reducirt, und welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwefelhaltigen, wahrscheinlich dem Tialdin ähnlichen Körper fallen lässt. — Lässt man Schwefelwasserstoff auf eine wässerige Lösung des Chlorals einwirken, so scheidet sich eine schwer lösliche, dem Schwefelaldehyd (s. S. 750) zu vergleichende krystallinische Verbindung ab, die indessen viel leichter zersetzbar ist, als das Schwefelaldehyd, indem sie schon während des Trocknens Schwefelwasserstoff verliert.

Baryt, Kalk und andere wasserfreie Oxyde verändern das Chloral auch bei der Siedetemperatur desselben nicht, so lange sie von der Flüssigkeit bedeckt sind; ragen jedoch Stücke von Aetzbaryt oder Aetzkalk aus der siedenden Flüssigkeit hervor, oder erhitzt man jene Oxyde in dem Dampf von Chloral auf 100° C., so werden sie glühend und bewirken eine Zersetzung unter Bildung von Chlormetall, Ausscheidung von Kohle und Entbindung von Kohlenoxydgas.

Durch wässerige Alkalien wird das flüssige Chloral sehr leicht schon bei mässiger Wärme in ameisensaures Kali und Chloroform zerlegt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Chloral}} + KO.HO = \underbrace{HC_2Cl_3}_{\text{Chloroform}} + \underbrace{KO.HC_2O_3}_{\text{ameisens. Kali.}}$$

Indem sich hier die Elemente des Chloroforms, $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}$, von den Elementen des Kohlenoxyds, C_2O_2, trennen, erleiden letztere im *status nascens* durch das Kalihydrat dieselbe Umwandlung (in Ameisensäure), welche das freie Kohlenoxydgas durch längeres Erhitzen mit festem Kalihydrat auf 100° C. erfährt (s. S. 579). Neben Ameisensäure und Chloroform erhält man bei jener Zersetzung, z. B. durch Kalilauge, noch Chlorkalium, und zwar desto mehr von diesem, je concentrirter die alkalische Flüssigkeit ist. Dasselbe ist ein secundäres Product, nämlich durch weitere Zerlegung des Chloroforms unter dem zersetzenden Einfluss des Kalis (vergl. S. 593) entstanden. Die Bildung des leicht erkennbaren, in Wasser unlöslichen Chloroforms bei der Behandlung einer Chloral haltenden Flüssigkeit mit Kalilauge dient als einfaches Mittel, die Gegenwart von Chloral zu erkennen. — Wie das flüssige Chloral wird auch die feste Modification durch verdünnte wässerige Alkalien verändert. — Kalium entbindet aus dem flüssigen Chloral nach Löwig Wasserstoffgas und erzeugt eine harzähnliche Masse, welche Chlorkalium enthält.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf flüssiges Chloral wenig ein, die feste Modification löst sich darin beim Erhitzen auf und wird unter Entbindung von salpetriger Säure zu Trichloressigsäure oxydirt:

$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 + HO.NO_5 = HO.(C_2Cl_3)C_2O_3 + NO_3 + HO.$$

Ebenso wirkt eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht sowohl das Chloral wie das Chloralhydrat unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen in eine neue Verbindung über, das

Chloralid: $C_{10}H_2Cl_6O_6$. Dasselbe enthält die Elemente von 3 At. Chloral minus 1 At. Chloroform, welches letztere nicht als solches, sondern in Form von Chlorwasserstoff und Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, austritt (Städeler). Ueber die rationelle Zusammensetzung desselben lässt sich zur Zeit noch kein Urtheil aussprechen.

Das Chloralid ist von Städeler entdeckt; man erhält es nach Kekulé in reichlichster Menge, wenn man reines flüssiges Chloral mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure mischt und erwärmt. Es entweicht dabei viel Salzsäure und etwa $^1/_8$ des angewandten Chlorals destillirt unverändert über. Unter fortwährender Salzsäureentwickelung entweicht hernach im stetigen Strome eine beträchtliche Menge von Kohlenoxydgas, von nur wenig Kohlensäure begleitet. Wenn später schweflige Säure unter den Zersetzungsproducten auftritt, so lässt man die Mischung erkalten. Die auf der Schwefelsäure befindliche Oelschicht erstarrt dann zu einer krystallinischen Kruste (von Chloralid), welche, von der anhängenden Schwefelsäure möglichst befreit, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Jene Zersetzung wird von Kekulé durch die Gleichung $3(C_4HCl_3O_2) + 2HO = C_{10}H_2Cl_6O_6 + 3HCl + C_2O_2$ interpretirt.

Das von Kekulé beobachtete Kohlenoxydgas hält Städeler für das Product einer secundären oder weiteren Zersetzung, da nicht anzunehmen sei, dass das Chloral beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure derselben Wasser entziehe.

Das Chloralid ist ein fester, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper, der auch in kaltem Alkohol wenig, aber leicht in heissem Alkohol sowie in Aether löslich ist. Es krystallisirt beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in schönen farblosen Nadeln von mehreren Linien Länge, und die Mutterlauge liefert dann beim langsamen Verdunsten 5 bis 6 Linien lange rechtwinklige Prismen mit einfach schiefer Endfläche und meist mit Abstumpfung der schiefen Endkanten. Letztere gehören dem klinorhombischen System an, sind wasserhell, glasglänzend und zeigen einen ausgezeichneten Blätterdurchgang parallel den prismatischen Flächen. Man gewinnt dieselben Krystalle, wenn man Chloralid in einem warmen Gemisch von Alkohol und Aether löst und langsam erkalten lässt.

Das Chloralid schmilzt bei 112° bis 114° C. und erstarrt dann erst wieder bei 108° C. Es siedet bei 260° C. (Kekulé), sublimirt aber schon weit unterhalb seiner Siedetemperatur, sogar bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Es besitzt nur einen schwachen Geruch, der sich mit der Wärme verstärkt und bei hinreichendem Erhitzen durchdringend reizend wird, dem des Chlorals nicht unähnlich. Die alkoholische und ätherische Lösung schmeckt scharf und ätzend. Es brennt mit leuchtender, grün gesäumter Flamme.

Die kalte alkoholische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt, erst beim Erhitzen entsteht eine geringe weisse Trübung. Beim Erwärmen des Chloralids mit wässeriger Kalilauge erfährt es die nämliche Zersetzung, wie das Chloral, in Ameisensäure und Chloroform, welches letztere dann seinerseits partiell wieder in Ameisensäure und Chlorwasserstoff übergeht.

Bromal.

Tribrommethylhydrocarbonoxyd. — Diese dem Chloral durchaus ähnliche Verbindung ist im Jahre 1832 von **Löwig** beschrieben.

Zusammensetzung: $C_4 H Br_3 O_2 = \left.\begin{matrix} C_2 Br_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 O_2$. — Das Bromal ist eine farblose, fettig anzufühlende, ölige Flüssigkeit von 3,34 specif. Gewicht, eigenthümlich durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Es ist mit Alkohol und Aether und auch mit Wasser mischbar, verbindet sich aber mit letzterem zu Bromalhydrat; siedet über 100° C. und lässt sich ohne Veränderung destilliren. — Gegen wässerige Kalilauge verhält es sich genau so wie das Chloral; es zerfällt damit in ameisensaures Kali und Bromoform: $\left.\begin{matrix} C_2 Br_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 O_2 + KO.HO = KO.HC_2 O_3 + HC_2 Br_3$.

Man erhält das Bromal, wenn man 1 Thl. absoluten Alkohol oder Aether in einer anfangs von Aussen gut abgekühlten Retorte nach und nach mit 3 bis 4 Thln. Brom versetzt und die Mischung 10 bis 12 Tage sich selbst überlässt. Man destillirt alsdann, bis etwa $^3/_4$ der Flüssigkeit, ein Gemenge von Aethylbromür, bromwasserstoffhaltigem Alkohol und dem sogenannten schweren Salzäther (s. S. 100) entsprechenden schweren Bromäther, übergegangen ist, behandelt den Rückstand entweder unmittelbar mit Schwefelsäure, wie beim Chloral, oder mischt denselben mit wenig Wasser, und lässt diese Lösung langsam verdunsten. Es schiesst alsdann Bromalhydrat in grossen Krystallen an, woraus man durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure reines Bromal gewinnt.

Das **Bromalhydrat:** $\left.\begin{matrix} C_2 Br_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 O_2 + 4 HO$, enthält 2 At. Wasser mehr als das Chloralhydrat; es bildet sich, wie eben angegeben, durch Mischen von Bromal mit Wasser und Verdunsten der wässerigen Lösung, wobei es allmälig in grossen Krystallen, von der Form des Kupfervitriols, anschiesst, oder auch, wenn man das Bromal an der Luft stehen lässt, mit deren Wasserdampf es sich dann bald völlig in schneeweisse Krystalle von Bromalhydrat verwandelt. Dasselbe ist leicht schmelzbar (schmilzt schon durch die Wärme der Hand), es besitzt den Geruch und Geschmack des Bromals; durch Schwefelsäure wird ihm das Wasser leicht wieder entzogen.

Eine feste, unlösliche Modification des Bromals, sowie ein dem Chloralid analog zusammengesetztes Bromalid sind bislang noch nicht beobachtet.

Jodal hat **Aimé** eine ölartige Flüssigkeit genannt, welche er erhielt, als er die Lösung von 1 Thl. Jod in 4 Thln. absolutem Alkohol in einem lose verschlossenen Gefässe mit eben so viel concentrirter Salpetersäure versetzte und das Gemisch sich mehrere Tage überliess. Das

dabei unter beständiger Gasentwickelung (Stickoxydul) sich abscheidende Oel, welches noch Alkohol, Salpetersäure und Salpeteräther enthielt, destillirte er über kohlensauren Kalk und Chloralcium, wobei der Siedepunkt von 25° C. auf 115° C. stieg; der letzte Theil des Destillats, welcher von dem im ersten Theile in grösster Menge vorhandenen Salpeteräther nur Spuren enthielt, die man durch mehrtägiges Behandeln mit der dreissigfachen Menge Wasser noch entziehen kann, riecht dem Chloral ähnlich, ist unlöslich im Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar, überzieht sich unter Wasser nach und nach mit Krystallen (von Jodalhydrat?), giebt durch Behandlung mit Schwefelsäure Jod aus und erzeugt beim Erwärmen mit Kalilauge Jodoform. Offenbar ist jenes Oel ein Gemenge verschiedener Substanzen, unter denen sich wahrscheinlich auch Jodal befindet.

Aceton; Dimethylaceton.

Dimethylcarbonoxyd, Essiggeist, Mesitalkohol. — Dieses Product der trocknen Destillation essigsaurer Metallsalze war schon im vorigen Jahrhundert als eine eigenthümliche Verbindung erkannt. Seine Zusammensetzung wurde indessen erst im Jahre 1832 von Liebig ermittelt. In Bezug auf Aceton gilt das Nämliche, was S. 715 u. 716 über die Aldehyde bemerkt ist. Das eigentliche Aceton ist der Prototyp einer ganzen Classe von Verbindungen, welche unter einander ähnliche Eigenschaften und ähnliche Zusammensetzung haben, und welche man mit dem Collectivnamen Acetone zu bezeichnen pflegt. Da auch hier die Uebereinstimmung der generellen Charaktere dadurch bedingt ist, dass sie gleiche chemische Constitution haben, und da die Abweichungen in den speciellen Eigenschaften bloss von der Natur der beiden Alkoholradicale abhängen, welche in den Acetonen mit der Atomgruppe $C_2 O_2$ verbunden gedacht werden müssen, so wird man auch hier am besten dasselbe Nomenclaturprincip befolgen, welches ich bei den Aldehyden in Anwendung gebracht habe, nämlich die Acetone nach den beiden darin anwesenden Alkoholradicalen benennen. Das gewöhnliche Aceton würde demgemäss Dimethylaceton, das Propion: Diäthylaceton, das Butyron: Dipropylaceton heissen:

$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} C_2 O_2$, Dimethylaceton (eigentliches Aceton).

$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} C_2 O_2$, Diäthylaceton (Propion),

$\left.\begin{matrix} C_6 H_7 \\ C_6 H_7 \end{matrix}\right\} C_2 O_2$, Dipropylaceton (Butyron),

$\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_8 H_9 \end{matrix}\right\} C_2 O_1$, Dibutylaceton (Valeron).

Dieses Nomenclaturprincip lässt sich vortrefflich auch auf die neuerdings entdeckten sogenannten gemischten Acetone anwenden, nämlich auf die

jenigen, worin die beiden Alkoholradicale verschiedene sind, und für welche bis jetzt andere passende Namen noch nicht eingeführt, überhaupt nicht gefunden sind. Dahin gehören das Methyl-Propylaceton, welches man durch trockne Destillation von essigsaurem und buttersaurem Kalk gewinnt, so wie das Methyl-Butylaceton, auf gleiche Weise aus essigsaurem und buttersaurem Salz erhalten, u. a. m.:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} C_2O_2, \quad \text{Methyl-Propylaceton,}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} C_2O_2, \quad \text{Methyl-Butylaceton.}$$

Zusammensetzung des Dimethylacetons: $C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2$. Es ist isomer mit dem Aethylaldehyd (Propionsäure-Aldehyd), dessen rationelle Zusammensetzung die Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2$ ausdrückt.

Das Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, dem Essigäther ähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Sein specif. Gewicht beträgt 0,8144 bei 0° C. oder 0,7995 bei 14° C. (H. Kopp). Es siedet bei 56° C.; seine Dampfdichte ist gleich 2,002 (Dumas) gefunden. Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender weisser, nicht russender Flamme.

Das Aceton ist ein Product der trocknen Destillation verschiedener organischer Stoffe theils für sich, theils bei Gegenwart von Basen. Essigsäure, Citronsäure, Weinsäure, Zucker, Gummi, Stärke u. a. m., mit Aetzkalk erhitzt, geben ein mehr oder weniger reines Aceton; es bildet sich gleichfalls bei der trocknen Destillation des Holzes, und ist in dem rohen Holzgeist oft in beträchtlicher Menge enthalten. Auch wenn man die Dämpfe von Essigsäure durch eine rothglühende Röhre leitet, erzeugt sich neben anderen Stoffen Aceton. — Gewöhnlich bereitet man das Aceton durch Erhitzen von essigsauren Salzen, namentlich essigsaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd. Dabei zerfallen stets je 2 At. des Salzes in 2 At. kohlensaures Metalloxyd und 1 At. Aceton:

$$\underbrace{2\,[CaO\,.\,(C_2H_3)\,C_2O_3]}_{\text{essigsaurer Kalk}} = \underbrace{2\;CaO\,.\,C_2O_4}_{\text{kohlensaurer Kalk}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2}_{\text{Aceton.}}$$

Man füllt eine eiserne Flasche (wozu man recht gut eine solche anwenden kann, worin das Quecksilber zur Versendung kommt) mit trocknem essigsauren Kalk, oder einem Gemenge von 4 Thln. gepulvertem essigsauren Bleioxyd (Bleizucker) und 1 Thl. fein gepulvertem Aetzkalk, welcher dabei durch das Krystallwasser des Bleizuckers gelöscht wird und dadurch bewirkt, dass die Masse aufschwillt. Da die Mischung in diesem aufgeschwollenen Zustande sich schwieriger in die enge Oeffnung der Flasche einfüllen lässt, so bringt man am besten das frisch bereitete

pulvrige Gemenge von Kalk und Bleizucker möglichst rasch und noch während der Selbsterhitzung in die Flasche, legt diese fast horizontal in einen Ofen, und schraubt in die Oeffnung ein kurzes, abwärts gebogenes eisernes Rohr, welches in ein weites, durch kaltes Wasser abgekühltes Glasrohr mündet. Die eiserne Flasche wird alsdann allmälig zum Glühen erhitzt. Dabei geht ein Gemenge in dem Kühlapparate condensirter flüssiger Producte, das rohe Aceton, in die Vorlage über, welches neben Aceton noch Essigsäure, Wasser und brenzliche Oele enthält.

Diese saure Flüssigkeit wird zunächst durch ein angefeuchtes Filter filtrirt, welches den nicht gelösten Theil des brenzlichen Oeles zurückhält, darauf, um die beigemengte Säure zu entfernen, mit einer zur Neutralisation eben hinreichenden Menge Kalkhydrat oder kohlensauren Natrons versetzt, und destillirt, bis etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit übergegangen ist. Das Destillat wird mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt, welches den grössten Theil des Wassers bindet, so dass bei der Rectification ein ziemlich wasserfreies Aceton übergeht. Um die letzten Antheile der brenzlichen Oele, welche auf andere Weise schwierig vollständig sich entfernen lassen, hinwegzunehmen, schüttelt man dieses Aceton anhaltend und wiederholt mit einem fetten Oele, welches die Brandöle auszieht, destillirt nach Entfernung derselben und rectificirt das Destillat nochmals über Chlorcalcium. Was dann zuerst übergeht, ist meist reines Aceton.

Das Aceton zeigt in seinem chemischen Verhalten eine mehrfache Aehnlichkeit mit dem Aldehyd, es vereinigt sich wie dieses mit den sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden salzartigen Verbindungen, verbindet sich leicht mit Ammoniak, wie auch mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, verwandelt sich beim Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure in eine der Milchsäure homologe Säure, ff. Schon hierdurch allein gewinnt die Annahme grosse Wahrscheinlichkeit, dass das Aceton und Aldehyd ähnliche chemische Contsitution haben, wie sich in den rationellen Formeln derselben: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} C_2O_2$ (Aceton), und $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$ (Aldehyd), ausspricht. Dass dem Aceton die eine, die Aldehyde besonders charakterisirende Eigenschaft fehlt, sich durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff in das Hydrat der zugehörigen Säure zu verwandeln, erklärt sich leicht und vollkommen aus dem Umstande, dass ersteres Methyl an der Stelle des im Aldehyd vorhandenen, durch Sauerstoff leichter substituirbaren einfachen Wasserstoffatoms enthält. Wenn überhaupt das Aceton unter geeigneten Verhältnissen, z. B. durch Platinmohr, eine der Bildung der Essigsäure aus Aldehyd analoge Oxydation erfährt, worüber bis jetzt Versuche noch nicht vorliegen, so müsste essigsaures Methyloxyd entstehen: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} C_2O_2 + 2O = C_2H_3O.(C_2H_3)C_2O_3$. — Andererseits lässt sich erwarten, dass durch Austausch von 1 At. Sauerstoff im Aceton gegen 1 At. Wasserstoff oder gegen 1 At. Methyl basische, dem Aethyloxyd ähnliche Oxyde entstehen von der Zusammensetzung:

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O$ und $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O$, welche, mit 1 At. Wasser verbunden, al-
holartige Verbindungen erzeugen werden, die jedoch dadurch sich von
den normalen Alkoholen unterscheiden, dass sie keine Aldehyde und
Säuren liefern können (ersteres würde bei der Oxydation wieder Aceton
geben müssen). — Isomerische Modificationen des Acetons sind bis jetzt
noch nicht bekannt.

Durch Chlor werden dem Aceton nach und nach die einzelnen
Wasserstoffatome, unter gleichzeitiger Substitution durch jenes Element,
entzogen. Ein zweifach gechlortes Aceton: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$ =
$\left.\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}C_2O_2$ (Kane's Mesitchloral), hat Kane erhalten, als er trocknes
Chlorgas zuletzt unter Erwärmung, in wasserfreies Aceton so lange ein-
leitete, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entwich. Es verwandelt sich
dabei in ein schweres, in Wasser unlösliches Oel von obiger Zusammen-
setzung. Nach dem Waschen mit Wasser und nachheriger Behandlung
mit geschmolzenem Chlorcalcium, von welchem es abzugiessen ist, hat
es 1,33 specif. Gewicht; es besitzt einen starken, anfangs an Chlor
erinnernden, hernach durchdringenden Geruch und reizt die Augen hef-
tig zu Thränen. Es fängt bei ungefähr 71° C. an zu sieden, erleidet
dabei jedoch eine Zersetzung, die sich durch Bräunung und Entwickelung
von Salzsäuregas kundgiebt. Ein Tropfen davon, auf die Haut gebracht
und einige Zeit damit in Berührung, zieht schwer heilende Blasen. —
In überschüssiger Kalilauge löst es sich zu einer tief rothbraunen Flüs-
sigkeit, welche Chlorkalium und das Kalisalz einer von Kane Pteleïn-
säure genannten Säure enthält, deren Verbindungen sämmtlich in Was-
ser (die Alkalisalze mit rothbrauner Farbe) löslich sind.

Für dreifach und vierfach gechlortes Aceton gelten die
S. 242 beschriebenen ölartigen Flüssigkeiten, welche Bouis durch Be-
handlung von (acetonhaltigem?) Holzgeist mit Chlor erhalten hat.

Fünffach gechlortes Aceton: $C_6\left\{\begin{matrix}H\\Cl_5\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\\C_2\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ ...
erhielt Städeler durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine Mischung
von Aceton und mässig concentrirter Salzsäure. Hierbei entstehen zu-
erst mehrere Substitutionsproducte von verschiedenem Chlorgehalt, wel-
che sich in schweren ölartigen Tropfen abscheiden. Je weniger Chlor
sie enthalten, desto unerträglicher ist ihr Geruch und desto stärker die
Entzündung, welche sie auf der Haut hervorbringen. Die chlorärmeren
Producte werden durch Kali wie auch durch concentrirte Schwefelsäure
unter Bräunung und Ausscheidung harzartiger Stoffe zersetzt. Das

ititutionsproducte sind in kaltem Wasser viel leichter löslich, als in
iem so dass eine kalt gesättigte Lösung sich schon durch die Wärme
Hand trübt und bei 50° bis 60° C. der grösste Theil des Gelösten
leltropfen abgeschieden wird. Dieselben Verbindungen mit gleichen
nschaften entstehen auch durch Behandlung verschiedener anderer
e mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, z. B. aus Chinasäure, Gallus-
e, Citronsäure, Salicylsäure, Stärke, Zucker, Muskelfleisch.

Das Endproduct der Einwirkung jener Chlormischung auf Aceton
as fünffach gechlorte Aceton. Es ist eine ziemlich leicht bewegli-
brennend gewürzhaft schmeckende, dem Chloral ähnlich riechende,
ose Flüssigkeit von 1,6 bis 1,7 specif. Gewicht, die bei — 20° C.
nicht erstarrt, sich langsam an der Luft verflüchtigt, bei etwa 190° C.
t. Es vereinigt sich mit 8 At. Wasser zu einer in rhombischen Ta-
krystallisirenden Verbindung, die bei + 16° C. schmilzt.

Als sechsfach gechlortes Aceton, $C_6Cl_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ C_2Cl_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2$,
in von Plantamour durch Zersetzung der Citronsäure mittelst Chlor
r Mitwirkung des Sonnenlichtes erhaltenes Product zu betrachten.
zerstreutem Lichte wird Chlorgas von einer concentrirten Lösung
Citronsäure sehr schwierig absorbirt; im Sonnenlichte geht die Ab-
tion leichter von Statten, wobei allmälig ein ölartiger Körper von
er Zusammensetzung sich abscheidet. Am zweckmässigsten bringt
die Citronsäurelösung in eine grosse, weite Glasflasche, deren Boden
ls dünne Schicht eben bedeckt, und leitet in diese, während sie
hzeitig von den Sonnenstrahlen getroffen wird, einen langsamen
m von Chlorgas.

Das so gewonnene Oel, durch Waschen mit Wasser und Rectifica-
gereinigt, ist farblos, schmeckt süsslich und brennend, riecht eigen-
lich, die Augen dabei sehr stark reizend. Es hat bei + 10° C.
specf. Gewicht, bleibt bei 0° C. flüssig, siedet bei 200° C. Feuch-
Lackmuspapier wird davon erst nach einer Weile geröthet. — Schüt-
man es mit Wasser, und setzt es dann einer Temperatur unter + 6° C.
so schiesst eine Verbindung desselben mit 3 At. Wasser in klaren
rigen Krystallen an, welche bei 15° C. schmelzen, worauf dann das
ser verdunstet und das Oel zuletzt wasserfrei zurückbleibt. — Plan-
our betrachtete dieses Oel nach der Formel $C_8Cl_8O_2$ zusammen-
zt, Städeler hat es neuerdings wahrscheinlich gemacht, dass es
fach gechlortes Aceton sei, welches fast genau dieselbe procentische
mmensetzung hat.

Chlorkalk verwandelt das Aceton beim Erhitzen mit Wasser in
roform (s. d.) und Kohlensäure. — Auf gleiche Weise erhält man
Brom und Aceton bei Gegenwart von Kali Bromoform. — Jod
Alkali erzeugen durchaus kein Jodoform, sondern verwandeln es in
dunkle pechartige Masse.

Durch wässerige Kalilauge erleidet das Aceton keine Veränderung; bringt man es aber mit festem gepulverten Kalihydrat in Berührung, so nimmt die Mischung bei Zutritt der Luft aus dieser Sauerstoff auf; sie erhitzt sich dabei, färbt sich erst gelb und hernach dunkelbraun. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich alsdann ein braunes öliges Liquidum aus, und die Flüssigkeit enthält ausser unzersetztem Aceton, Essigsäure und Holzgeist (Löwig und Weidmann.) — Leitet man Aceton in Gasgestalt über erhitztes Kalihydrat oder Natronkalk, so zerlegt es sich, und zwar in höherer Temperatur, in Kohlensäure und Methylwasserstoff, bei niederer Temperatur in Essigsäure und Ameisensäure.

Kalium und Natrium erhitzen sich in Berührung mit Aceton und geben ähnliche Producte wie das Kalihydrat. Wasserstoffgas wird dabei nicht entwickelt.

Bringt man Aceton mit feingeriebenem Aetzkalk zusammen, so erfolgt nach Völckel nicht sogleich eine Einwirkung; erst allmälig und nach Verlauf von einigen Wochen verschwindet das Aceton, indem es sich mit dem Kalk zu einer festen Masse verbindet, die beim Erhitzen im Wasserbade nur sehr wenig Aceton ausgiebt. Auf Zusatz von Wasser löscht sich der Kalk, und es lässt sich nun eine kleine Menge Aceton abdestilliren. Bei fortgesetzter Destillation über freiem Feuer geht mit dem Wasser ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, welches, für sich rectificirt, bei etwa 100° C. zu sieden beginnt. Doch steigt seine Siedetemperatur sehr rasch auf 200° C., und der grösste Theil desselben geht zwischen 200° und 220° C. über. Dieses Oel ist Xylitöl genannt und nach der Formel $C_{12}H_9O$ zusammengesetzt. Es ist demnach aus 2 At. Aceton durch Austritt der Elemente von 3 At. Wasser entstanden, welche der Kalk gebunden hat.

Auf jener Zersetzung des Acetons durch den Kalk beruht die Reinigung des rohen Holzgeistes (s. S. 239).

Leitet man Aceton in Dampfform durch eine stark glühende Röhre, so scheidet sich in dieser Kohle ab, und mit Wasser geht ein brenzliches Oel über, welches nach Heintz die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2$ hat und von Kane Dümasin genannt worden ist.

Man befreit es durch wiederholtes Schütteln mit Wasser vom beigemengten Aceton, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt. Es geht als wasserhelles dünnes Oel von gewürzartigem Geruch über, siedet zwischen 120° und 130° C. Mit dieser Substanz identisch ist das bei der Bereitung des Acetons aus essigsauren Salzen mit dem Aceton übergehende brenzliche Oel, das sogenannte Essigbrenzöl.

Concentrirte Schwefelsäure und Aceton mischen sich unter starker Wärmeentwickelung, und es entstehen dabei je nach der Temperatur, welche man die Mischung erreichen lässt, und der Quantität der Säure verschiedene Producte, von denen einzelne, obwohl sie bestimmte Namen erhalten haben, sehr problematischer Natur sind. Zu diesen letzteren gehören die von Kane Mesitylschwefelsäure und Mesitylüberschwe-

felsäure genannten Verbindungen, Namen und Körper die vorläufig wohl am besten gestrichen werden.

Mischt man gleiche Theile Aceton und Schwefelsäurehydrat, während das Gefäss in kaltes Wasser taucht, und setzt nach dem Erkalten das doppelte Volum Wasser zu, so scheidet sich auf der Oberfläche eine dickliche Flüssigkeit aus, welche man abhebt und durch Destillation über etwas Aetzkalk reinigt. Sie besteht aus zwei Verbindungen, einer leichter flüchtigen, Mesityloxyd genannt, und einer von höherer Siedetemperatur, das Mesitylen.

Das Mesityloxyd, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel C_6H_5O ausgedrückt wird, erhält man auch, und besser, aus dem nachher zu beschreibenden sogenannten Mesitylchlorür: C_6H_5Cl, indem man die alkoholische Lösung dieser Flüssigkeit mit soviel Kali versetzt, dass sie schwach alkalisch reagirt, und alsdann gelinde erwärmt. Das hernach auf Zusatz von der achtfachen Menge Wasser sich abscheidende gelbe Oel, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man das bei 120° C. Uebergehende gesondert auffängt, ist grösstentheils Mesityloxyd. Dasselbe ist ein klares, leicht bewegliches Liquidum von gewürzhaftem, an Pfeffermünze erinnernden Geruch, siedet bei 120° C. und brennt mit leuchtender russender Flamme.

Die Namen Mesityloxyd, Mesitylchlorür etc., welche von Kane gegeben sind, verdanken ihre Entstehung der damaligen Ansicht Kane's, dass das Aceton ein Alkohol, und zwar das Oxydhydrat eines Radicals sei von der Zusammensetzung C_6H_5, welche er Mesityl nannte. Es ist gegenwärtig erwiesen, dass diese Vorstellung eine irrthümliche ist, und wenn auch einige Aehnlichkeiten zwischen dem Aceton und dem Alkohol existiren, so sind diese nur zufällig und durchaus nicht so allgemein, wie Kane zu finden geglaubt hat. — Was das Mesityloxyd, und welches seine rationelle Zusammensetzung ist, lässt sich zur Zeit nicht bestimmen.

Es ist zuvor erwähnt, dass neben dem Mesityloxyd bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Aceton noch eine zweite Verbindung von höherem Siedepunkt, das Mesitylen, entsteht. Dies ist ein Kohlenwasserstoff. Man gewinnt ihn am besten, wenn man ein Gemenge von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. Schwefelsäurehydrat aus einer mit kalt gehaltener Vorlage versehenen Retorte so lange erhitzt, bis zuletzt Aufschäumen der Masse eintritt. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, deren untere, wässerige, viel schweflige Säure enthält; die obere Schicht ist ein gelbliches Oel, etwa ein Viertel vom Volumen des angewandten Acetons betragend.

Dieses Oel, nach wiederholtem Waschen mit Wasser der Destillation unterworfen, beginnt bei 100° C. zu sieden, und der Siedepunkt steigt zuletzt bis auf 250° C. Wenn man das zwischen 120° und 200° C. Uebergehende für sich auffängt und wiederholt rectificirt, so erhält man ein ziemlich constant zwischen 155° und 160° C. siedendes Product, welches fast reines Mesitylen ist.

Das **Mesitylen** steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung zu dem

Aceton in dem nämlichen Verhältniss, wie das auf gleiche Weise ... dem Alkohol entstandene ölbildende Gas zu diesem. Es ist aus ... Aceton durch Abgabe der Elemente von 2 At. Wasser hervorgega... und also nach der Formel C_6H_4 zusammengesetzt: $C_6H_6O_2 - 2...$ $= C_6H_4$. Dasselbe besitzt jedoch, wie seine Dampfdichte und ... seiner Derivate darthun, ein dreimal so hohes Atomgewicht, und ist dem... seine Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{18}H_{12}$ aus... drücken. Man könnte es als die Wassertoffverbindung des Radicals $C_...$ betrachten, wenn nicht das damit isomere Cumol (s. d. S. 490) als ... erkannt wäre. Welche die wahre Constitution des Mesitylens ist, ... sich gegenwärtig eben so wenig angeben, wie von dem Mesityloxyd.

Das Mesitylen: $C_{18}H_{12}$, ist eine farblose, auf Wasser schwimme... und darin unlösliche Flüssigkeit von schwachem Knoblauchgeruch, ... schen 155° und 160° C. siedend. Seine Dampfdichte ist gleich 4,31 (Cahours) gefunden, nach obiger Form berechnet = 4,15. Es brennt mit ... russender Flamme. — Es absorbirt Chlorgas unter Wärmeentwick... in reichlicher Menge, giebt dann Chlorwasserstoff aus, und ... zuletzt zu einer Masse von Krystallnadeln. Diese feste Substanz ... das Trichlormesitylen: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_9\\Cl_3\end{matrix}\right\}$. Sie wird aus heissem Aether ... krystallisirt, woraus sie in glänzend weissen, vierseitigen Prismen ... schiesst, und hernach zwischen Fliesspapier getrocknet. Sie ist in Wa... unlöslich, in kochendem Aether löslich, in hoher Temperatur ohne Z... setzung flüchtig und wird weder von wässeriger noch von alkohol... Kalilösung, noch auch von Ammoniak verändert.

Tribrommesitylen: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_9\\Br_3\end{matrix}\right\}$, entsteht, wenn man Mesitylen tro... pfenweise mit Brom versetzt und dabei jedesmal mit dem neuen Zusatz von Brom so lange wartet, bis die sich erhitzende Mischung wieder a... kühlt ist, auch nur so viel Brom zusetzt, dass noch unzersetztes Me... vorhanden bleibt. Das Tribrommesitylen scheidet sich dann a... weisse krystallinische Verbindung ab, die man durch Waschen mit Wasser und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein... Es bildet weisse, in Wasser unlösliche Nadeln, die ohne Zersetzung flüchtig sind, und wie die Chlorverbindung durch Kochen mit Ka... Ammoniak nicht verändert werden.

Wird Aceton mit Jod und Phosphor destillirt und der Rückst... mit Wasser versetzt, so bleiben goldgelbe Schüppchen ungelöst, ... nach dem Trocknen ein goldgelbes Pulver darstellen. Diese von K... beobachtete Verbindung ist nicht analysirt; die Aehnlichkeit ders... mit dem Trichlormesitylen berechtigt zu der Vermuthung, dass sie ... correspondirende Trijodmesitylen sei. Sie ist unlöslich in Wasser, ... in heissem Alkohol, wie auch in Aether löslich, und daraus in gol... zenden Flittern sich abscheidend. Sie ist nahe bei der Glühhitze ... verändert flüchtig; erst beim Durchleiten ihres Dampfes durch eine ...

hende Röhre wird sie zersetzt unter Freiwerden von Jod und Ausscheidung von Kohle.

Als Nitromesitylen: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}$, ist, wie Strecker mit Grund vermuthet, die von Kane unter dem Namen Mesitaldehyd und für stickstofffrei gehaltene Verbindung zu betrachten, welche nach diesem erhalten wird, wenn man Mesitylen so lange mit Salpetersäure kocht, als noch Einwirkung stattfindet, das ölige Product mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet. Kane fand darin 65,1 Proc. Kohlenstoff und 7,0 Proc. Wasserstoff; die obige Formel erfordert von ersterem 65,4 Proc. und von letzterem 6,7 Proc. — Nach Hofmann's späteren Beobachtungen wird das Mesitylen von kochender verdünnter Salpetersäure nur langsam angegriffen. Es nimmt eine gelbliche Farbe an, wird dann weniger flüssig und schliesslich in ein Oel umgewandelt, welches grosse Neigung zeigt zu krystallisiren. Diese Krystalle sind aber Dinitromesitylen.

Für identisch mit jener von Kane aus dem Mesitylen erhaltenen Verbindung wird das ölige Product gehalten, welches man nach demselben gewinnt, wenn man Aceton mit seinem halben Volumen Salpetersäure gelinde erwärmt, und die Flüssigkeit, sobald die Reaction heftig zu werden beginnt, abkühlt. Es scheidet sich dann beim Vermischen mit Wasser als blassgelbe Flüssigkeit ab, ist jedoch mit einer anderen stickstoffreicheren Substanz gemengt (Kane's salpetersaures Pteleyloxyd).

Das Nitromesitylen ist eine röthlich gelbe, dicke schwere Flüssigkeit von süsslichem durchdringenden Geruch, in Wasser schwer löslich, aber in alkalihaltigem Wasser mit gelbbrauner Farbe leicht löslich. Es absorbirt Ammoniak mit Begierde und verwandelt sich damit in eine braune harzähnliche Masse, aus deren wässeriger Lösung die entstandene Verbindung beim vorsichtigen Abdampfen krystallinisch sich abscheidet.

Dinitromesitylen: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}$, erhält man nach Hofmann am besten durch anhaltendes Erhitzen oder wiederholte Destillationen von Mesitylen mit mässig concentrirter Salpetersäure. Das Mesitylen geht dabei zuletzt ganz in festes krystallisirtes Dinitromesitylen über, welches, durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, feine, mehrere Zoll lange silberglänzende Nadeln bildet, die sich unverändert sublimiren lassen, und bei ihrer sonstigen Aehnlichkeit mit dem Trinitromesitylen, von diesem sich durch ihre viel grössere Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Durch Behandlung der alkoholischen Lösung des Dinitromesitylens mit Schwefelwasserstoffgas geht dasselbe in eine dem Nitrocumidin isomere organische Salzbasis, das Nitromesidin: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\NO_4\end{matrix}\right\}N$ über, welche später beschrieben werden wird.

Trinitromesitylen: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_9\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}$. Wenn man rauchende Salpe-

tersäure ober besser ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, tropfenweise in Mesitylen fallen lässt, so scheidet sich bald ein weiss- flockiger Körper aus. Man versetzt nachher die saure Flüssigkeit : Wasser, bringt die feste Masse auf ein Filter, presst sie nach gehörig- Auswaschen mit Wasser zwischen Fliesspapier, und entzieht ihr sch- lich noch durch Behandlung mit kaltem Alkohol eine Substanz, wodu : sie zuvor gelblich roth gefärbt war. — Zur völligen Reinigung wird d- Trinitromesitylen entweder sublimirt, wodurch man es in glänzend w- sen, zarten Nadeln gewinnt, oder aus Aceton, worin es ziemlich le- löslich ist, umkrystallisirt. Alkohol, selbst siedender, löst nur wenig davon.

Das Mesitylen löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure zu e- röthlich gelben Flüssigkeit, welche an der Luft nach und nach krystallin- wird, die aber beim Erwärmen sich unter Ausgabe von schwefliger S- ausscheidet, und verkohlt. Jene Krystalle gehören vermuthlich der ge- bildeten Mesitylenschwefelsäure an: $HO.C_{18}H_{11}S_2O_5$, deren I- salz, durch Neutralisation der rohen wässerigen Säure mit kohlensaur- Bleioxyd und Verdampfen der abfiltrirten klaren Lösung, in schönen w- : Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist nach der Formel $PbO.C_{18}H_{11}S_2O_5$ zu- sammengesetzt gefunden. — Das Silbersalz ist in Wasser sehr leicht - lich, krystallisirbar, wird aber durch das Licht leicht geschwärzt.

Das Verhalten des Acetons gegen Salpetersäure ist bereits S. - besprochen.

Mit glasiger Phosphorsäure mischt sich das Aceton unter Wärme- entwickelung zu einer dunkelbraunen Masse, wobei sich eine gr- Menge einer Säure bildet, welche Mesitylphosphorsäure genannt ist, : deren Natronsalz nach Kane aus $NaO, C_6H_6O_2.PO_5 + 5HO$ beste- Dieses Salz lässt sich als acetonphosphorsaures Natron betrachten, n- lich als eine Verbindung der dreibasischen Phosphorsäure, worin n- dem einen Atom Natron die Stelle der beiden anderen Basisatome d- das zweisäurige Aceton ausgefüllt wird:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C_2H_3\\C_2H_3\end{array}\right\}C_2O_2\\ \quad NaO\end{array}\right\}PO_5 + 5HO.$$

Chlorwasserstoffsäuregas wird von Aceton in reichlicher M- absorbirt, und erzeugt damit eine braune, dicke und schwere, saure F- sigkeit, woraus durch Wasser die Verbindung C_6H_5Cl, das sogenannte M- tylchlorür, zugleich mit dem sogenannten Mesityloxyd ausgefällt wird, - ausserdem noch unverändertes Aceton beigemengt ist. — Wenn man Ace- zu Fünffach-Chlorphosphor hinzufügt, so erfolgt eine lebhafte Einwir- kung, die man zuerst durch Abkühlen mässigen, hernach aber durch gelin- Erwärmen unterstützen muss. Dabei entweicht viel Chlorwasserstoff, u- die rückständige Flüssigkeit enthält neben Phosphoroxychlorid zwei fl- tige Substanzen, die nach gehörigem Waschen mit Wasser durch fra- nirte Destillation getrennt werden können. Die eine, mit obigem M- sitylchlorür gleich zusammengesetzt: C_6H_5Cl, siedet bei ungefähr -

die andere, aus $C_6 H_6 Cl_2$ bestehend und demnach mit dem Chlorpropylen isomer, bei 70° C. Die Bildung der letzteren, welche man als Aceton betrachten kann, in welchem 2 At. Chlor an die Stelle von 2 At. Sauerstoff getreten sind, also als Dimethylcarbonchlorid: $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} C_2 Cl_2$, geht nach folgender Gleichung von Statten:

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} C_2 O_2 + P Cl_5 = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} C_2 Cl_2 + P O_2 Cl_3.$$

Die andere, leichter flüchtige Verbindung: $C_6 H_5 Cl$, ist wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung aus jener entstanden, und vielleicht nach der Formel: $\left.\begin{matrix} C_2 H_4 \\ C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix} \end{matrix}\right\} C_2$ zusammengesetzt:

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} C_2 Cl_2 - H Cl = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix} \end{matrix}\right\} C_2.$$

Ammoniakgas wird von Aceton in reichlicher Menge verschluckt; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung bleibt ein farbloser syrupartiger, nicht krystallisirender Rückstand, welcher sich in Wasser, Alkohol und Aether löst, durch Kochen mit Kalilauge nicht gebräunt wird und Silbersalze gleich wie Aldehyd-Ammoniak reducirt. Beim Aufbewahren geht diese Verbindung allmälig in eine organische Base über, das Acetonin; noch rascher erfolgt die Bildung derselben, wenn man mit Ammoniak gesättigtes Aceton in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 100° C. erhitzt. Das Acetonin ist nach der Formel $C_{18} H_{18} N_2$ zusammengesetzt, und steht demnach in dem nämlichen Verhältnisse zum Aceton, wie das Hydrobenzamid oder Amarin zum Bittermandelöl. Es ist durch Austritt von 6 At. Wasser aus den Elementen von 3 At. Aceton und 2 At. Ammoniak entstanden:

$$\underbrace{3 \left(\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} C_2 O_2 \right)}_{\text{Aceton}} + 2 H_3 N - 6 HO = \underbrace{\left(\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} C_2 \right)_3'' N_2.}_{\text{Acetonin}}$$

Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton entsteht nach Städeler eine schwefelhaltige Basis, welche derselbe Thiacetonin nennt, und von der er vermuthet, dass sie nach der Formel $C_{18} H_{19} N S_4$ zusammengesetzt sei.

Aus einer Mischung von 2 Vol. wässerigem Ammoniak, 1 Vol. Schwefelkohlenstoff und 1 Vol. Aceton setzt sich allmälig eine Verbindung in gelblichen Krystallen ab (Hlasiwetz), welche nach Städeler als das Sulfhydrat einer schwefelhaltigen Basis, des Carbothiacetonins: $C_{20} H_{19} N_2 S_4$, zu betrachten ist, bei deren Bildung sich 3 At. Aceton mit 2 At. Kohlensulfid-Ammonium zersetzen, indem 6 At. Wasser austreten.

Durch Einwirknng von Blausäure und Salzsäure wird das Aceton in eine der Milchsäure homologe Säure verwandelt, welche von Städeler, dem Entdecker derselben, Acetonsäure genannt ist. Sie ist

nach der Formel $C_8H_8O_6$ zusammengesetzt; ihre rationelle Zusammensetzung ist vielleicht durch die Formel: $HO . (C_4H_7O_2)C_2O_3$ auszudrücken.

Wird die Mischung von Aceton, Blausäure und Salzsäure langsam zur Trockne verdampft und die Salzmasse mit Aether ausgezogen, so bleibt Salmiak zurück, und aus der ätherischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten die erzeugte Acetonsäure in Prismen von stark saurem Geschmack. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird daraus Aceton frei, unter gleichzeitiger Bildung von ameisensaurem Kali (?). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt lebhafte Gasentwickelung.

Die Acetonsäure bildet mit den unorganischen Basen krystallinische Salze. Das acetonsaure Zinkoxyd: $ZnO . C_8H_7O_5 + 2 HO$, ist in Alkohol und Aether unlöslich, und auch in siedendem Wasser nur wenig löslich. Es verliert sein Krystallwasser über 100° C. — Der acetonsaure Baryt: $BaO . C_8H_7O_5$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, in Aether unlöslich, krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in kleinen weissen Prismen, oder atlasglänzenden Krystallfasern, die schon im luftleeren Raume ihr Krystallwasser verlieren. — Es gelingt nicht, das Silbersalz darzustellen, da hierbei das Silber metallisch reducirt wird.

Die Acetonsäure ist der Milchsäure: $C_6H_6O_6$, homolog, und steht zum Aceton in ähnlicher Beziehung, wie die Milchsäure zum Aldehyd (s. S. 726). Ein der Amidoessigsäure ähnlicher Körper von der Zusammensetzung: $C_8H_9NO_4$, welcher das Mittelglied zwischen dem Aceton und der Acetonsäure bilden würde, gleich wie die Amidoessigsäure den Uebergang vom Aldehyd zur Milchsäure vermittelt, ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Die Bildung der Acetonsäure unter den obigen Verhältnissen erhellt aus folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure}} + 4\,HO = \underbrace{HO\,.\,C_8H_7O_5}_{\text{Acetonsäure}} + H_3N$$

Aceton mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, wird zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt; Ameisensäure wird hierbei nicht gebildet. Beim Erhitzen mit einer Mischung von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure geht es unverändert über.

Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefel auf Aceton hat Zeise eine rothbraune, dickflüssige, stark alkalisch reagirende Masse von widrigem Geruch erhalten, aus welcher er theils durch Behandlung mit Aether und Wasser, theils durch Destillation verschiedene Substanzen abgeschieden hat, welche er, obschon sie augenscheinlich keine reine chemische Verbindungen sind, mit dem Namen Thakceton, Akcethin, Therythrin, Melathin und Elathin belegt und unterschieden hat. Die näheren Angaben über dieselben finden sich in den Annalen der Chemie Bd. 47, S. 24 ff.

Zeise hat ferner beobachtet, dass Phosphor bei anhaltendem Kochen mit Aceton verschiedene phosphorhaltige organische Säuren bildet, die mit den Namen Acephossäure, Phosphacetsäure und Acephosgensäure unterschieden, aber auch nicht rein dargestellt, noch analysirt sind (s. Annalen der Chemie, Bd. 41, S. 27, 43 und 69).

Wenn man 1 Thl. Platinchlorid mit 10 Thln. Aceton in einer Retorte erhitzt und das Destillat mehrere Male zurückgiesst, so scheidet sich hernach auf Zusatz von Wasser ein schwarzer theerartiger Körper ab. Dieses sog. rohe Platinharz ist ein Gemenge verschiedener nicht weiter untersuchter Stoffe. — Wird aber festes Platinchlorid mit nur so viel Aceton versetzt, dass es damit eine breiartige Masse bildet, und diese Masse in einer gut verschlossenen Flasche 30 bis 40 Stunden sich selbst überlassen, so erhält man andere Producte. Während des Mischens erhitzt sich die breiartige Masse ziemlich stark, wobei eine die Augen stark angreifende flüchtige Verbindung sich entwickelt, und auch Salzsäure frei wird. Nach Verlauf von 24 Stunden nimmt sie eine körnige Beschaffenheit an, und sondert eine braune krystallinische Substanz ab, die nach dem Abgiessen des noch flüssigen Theils auf einem Filter mit Aceton in kleinen Portionen abgewaschen wird, wobei die braune Farbe allmälig in Gelb übergeht. Diese gelbe Substanz wird in einem langhalsigen Kolben unter beständigem Schwenken mit Aceton gelinde erhitzt, und die so erhaltene, gesättigte Lösung rasch in ein verschliessbares Gefäss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt dann die aufgelöste Verbindung, Zeise's Acechlorplatin, vollkommen rein aus. Die darüber stehende Mutterlauge wird mit Vortheil zur Auflösung neuer Portionen des Acechlorplatins benutzt. Man erhält so von diesem Körper etwa 20 Procent des angewandten Platinchlorids.

Das Acechlorplatin ist nach der Formel $C_6H_5O_2 \cdot PtCl$ zusammengesetzt. Ueber seine rationelle Zusammensetzung lässt sich im Augenblicke noch kein Urtheil aussprechen. Da das Platin in anderen Verbindungen Wasserstoff substituirt, so könnte das Acechlorplatin etwa als Aceton betrachtet werden, worin 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Platin, und ausserdem 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Chlor vertreten ist: Acechlorplatin $= \left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Pt \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} C_2 \left\{\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\right.$.

Es ist ein gelber, krystallisirender, geruchloser Körper von herbem metallischem Geschmack, in Wasser und Aether wenig löslich, in heissem Alkohol ziemlich löslich. Aceton löst in der Kälte etwa $^1/_{30}$ seines Gewichts davon auf, und wenig mehr in der Siedhitze. Es verträgt eine Temperatur von 195° C., ohne sich zu verändern; erst bei 203° C. schwärzt es sich, und entwickelt einen stechenden, säuerlichen Geruch. Bei starker Hitze entweicht Salzsäure und ein brennbares Gas; zugleich geht eine ätherartige Flüssigkeit über, und Kohle-Platin (PtC_2) bleibt zurück.

Lässt man Acechlorplatin mit Wasser in Berührung, so wird die davon erst gelb gefärbte Flüssigkeit nach einigen Stunden braun, und auch die ungelöste Verbindung nimmt eine bräunliche Farbe an. Wird es mit Wasser erwärmt, so färbt es sich sogleich braun und darauf schwarz. Zuletzt bleibt ein kohlschwarzer pulveriger Körper zurück, der schon bei schwachem Erhitzen mit Knall verbrennt (Zeise's Aceplatin-Oxydul).

Kalilauge löst das Acechlorplatin vollständig mit brauner Farbe auf; auch wässerige Lösungen von Chlorkalium oder Chlornatrium vereinigen sich damit, besonders beim Erwärmen, zu löslichen Verbindungen. Ausführlichere Mittheilungen von Zeise über sein Verhalten findet man in den Annalen der Chemie Bd. 33, S. 42. ff.)

Es ist schon oben bemerkt, dass sich das Aceton gleich dem Aldehyd mit den sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen vereinigt.

Das schwefligsaure Aceton-Kali: $KO, C_6H_6O_2 . S_2O_4$, entsteht durch Schütteln von Aceton mit einer concentrirten wässerigen Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, wobei bedeutende Wärmeentwickelung eintritt, und scheidet sich dann beim Erkalten in farblosen perlmutterglänzenden Schüppchen ab. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich, wird beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zersetzt, wobei alles Aceton abdestillirt. Für sich erhitzt, erleidet es Zersetzung unter Ausgabe brenzlicher Producte.

Schwefligsaures Aceton-Natron: $NaO, C_6H_6O_2 . S_2O_4 + HO$, gleicht ganz der vorigen Verbindung und wird auf gleiche Weise erhalten.

Schwefligsaures Aceton-Ammoniumoxyd: $H_4NO, C_6H_6O_2 . S_2O_4 + HO$. Wird Aceton mit einer sehr concentrirten wässerigen Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak versetzt, so vereinigen sich beide unter so bedeutender Wärmeentwickelung, dass die Mischung ins Sieden geräth. Nach dem Erkalten setzen sich keine Krystalle ab; erst nach dem Abdampfen bleibt jene Verbindung, aber noch mit saurem schwefligsauren Ammoniak gemengt, zurück (Limpricht). Nach Städeler erhält man die Verbindung leicht, wenn man eine weingeistige Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak mit Aceton bis zur bleibenden Trübung vermischt. Sie scheidet sich dann aus der freiwillig sich erhitzenden Flüssigkeit nach wenig Augenblicken in silberglänzenden, dem Cholesterin ähnlichen Blättchen ab. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat sie die obige Zusammensetzung.

Metaceton.

Der von Fremy entdeckte und Metaceton genannte Körper ist nicht, wie der Name vermuthen lassen könnte, eine mit dem Aceton isomere

oder polymere Verbindung; er steht vielmehr zu dem Aceton in gar keiner näheren Beziehung, wohl aber zu der hernach zu beschreibenden, früher Metacetonsäure genannten Propionsäure.

Das Metaceton bildet sich gleichzeitig mit dem Aceton beim Erhitzen von Zucker, Stärke, Gummi oder Mannit mit überschüssigem Kalk, nach Favre auch bei der Destillation von milchsaurem Kalk.

Zusammensetzung: $C_6 H_5 O$ oder $C_{12} H_{10} O_2$. — Das Metaceton ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether leicht mischbares Oel von angenehmem Geruch, siedet bei 84° C.

Man erhält dasselbe durch gelindes Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Aetzkalk (am besten 10 bis 15 Pfund auf einmal) in einer gewöhnlichen Destillirblase, welche mit guter Kühlvorrichtung versehen ist. Man entfernt das Feuer, sobald der Kalk durch das aus dem Zucker entbundene Wasser anfängt, sich zu erhitzen, worauf dann die Destillation von selbst fortgeht. Es destillirt eine braun gefärbte Flüssigkeit über, welche durch mehrmaliges Rectificiren und Waschen mit Wasser von allen Verunreinigungen (Aceton) befreit wird.

Nach Cahours kommt das Metaceton in einigen Sorten des käuflichen Holzgeistes vor.

Durch Destillation mit einer Mischung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure in einer geräumigen Retorte wird es, jedoch nicht geradeauf zu Propionsäure oxydirt. Die Reaction ist anfangs heftig, indem eine reichliche Menge Kohlensäure entbunden wird. Wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, geht bei weiterem Erhitzen ein Gemenge von Propionsäure und Essigsäure in die Vorlage über. — Eine ähnliche Zersetzung bewirkt schmelzendes Kalihydrat oder heisser Natron-Kalk.

Propionsäure.

Aethylcarbonsäure, Metacetonsäure. — Ist 1844 von Gottlieb entdeckt.

Zusammensetzung: $HO . C_6 H_5 O_3 = HO . (C_4 H_5) C_2 O_2, O$. — Die Propionsäure hat in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der Essigsäure. Sie ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit von 0,991 specif. Gewicht bei 25,2° C., oder von 1,016 specif. Gewicht bei 0° C., krystallisirt im möglichst entwässerten Zustande in Blättern, siedet bei 141,6° C. (H. Kopp). Sie besitzt einen eigenthümlichen, der Chloressigsäure ähnlichen, und zugleich an die Buttersäure erinnernden, aber viel weniger unangenehmen Geruch als letztere; ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, wird aber aus dieser Lösung durch Chlorcalcium ölartig abgeschieden. Auch mit Phosphorsäurelösung mischt sie sich schwer.

Die Propionsäure ist bis jetzt noch nicht in der organischen Natur

angetroffen, sondern nur durch chemische Zersetzung aus mancherlei Stoffen gewonnen. Indessen so häufig sie auch als Zersetzungsproduct beobachtet ist, so eignen sich doch nur sehr wenige dieser Bildungsweisen zu ihrer Darstellung. Wir kennen bis jetzt keinen Weg, die Propionsäure in gleicher Menge und mit gleicher Leichtigkeit rein zu gewinnen, wie die verwandten anderen Säuren, die Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure.

Theoretisch sehr interessant ist die unlängst von Wanklyn beobachtete Bildungsweise der Propionsäure aus der Kohlensäure, mittelst directer Substitution eines der vier Sauerstoffatome der Kohlensäure (C_2O_4) durch Aethyl. Wenn man nämlich die Doppelverbindung von Aethylzink und Aethylnatrium, welche Wanklyn durch Behandlung von Aethylzink mit Natrium erhalten hat, im Kohlensäurestrom erhitzt, so wird die Kohlensäure unter Wärmeentwickelung in Menge absorbirt; sie verbindet sich dabei mit dem Aethylnatrium, und verwandelt sich mit demselben vollständig in propionsaures Natron, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{(C_4H_5)Na}_{\text{Aethylnatrium}} + C_2O_4 = \underbrace{NaO \, . \, (C_4H_5)C_2O_3}_{\text{propions. Natron}}$$

Propionsaures Kali entsteht gleichfalls, jedoch in weit geringerer Menge, wenn man eine Mischung von Jodäthyl und Aether mit fein granulirtem Zink und trockenem kohlensauren Kali längere Zeit im Frankland'schen Apparat auf 150° bis 180° C. erhitzt. Der nach dem Abdestilliren des gebildeten Aethylzinks bleibende trockene Rückstand enthält propionsaures Kali.

Jene Bildungsweise der Propionsäure ist ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit der in diesem Lehrbuch (vergl. S. 567 ff.) in den Vordergrund gestellten Hypothese, dass die fetten Säuren dem Kohlensäure-Typus angehören, dass sie Abkömmlinge oder, wenn man will, Substitutionsproducte der Kohlensäure (C_2O_4) sind, entstanden durch Eintritt von 1 Atom Wasserstoff oder eines Alkoholradicals an die Stelle von 1 Atom Sauerstoff. Wir sehen beim Zusammenkommen von Aethylnatrium und Kohlensäure, das Natrium 1 Atom Sauerstoff aus der Kohlensäure aufnehmen, und das Aethyl an die Stelle dieses eliminirten Sauerstoffatoms eintreten, und erhalten dadurch aus der zweibasischen Kohlensäure die selbstverständlich nun einbasische Aethylkohlensäure (Aethylcarbonsäure).

Zur Darstellung grösserer Mengen der Propionsäure eignet sich die von Frankland und mir aufgefundene Methode, Zersetzung des Cyanäthyls mittelst Kalilauge, wobei das Cyanäthyl, wie S. 193 beschrieben, mit den Elementen von Wasser sich zu Propionsäure und Ammoniak umsetzt.

Man versetzt eine wässerige oder noch besser eine alkoholische Lösung von Kalihydrat mit Cyanäthyl, und erhitzt diese Mischung in einer

Retorte, deren Hals mit dem unteren Ende eines Kühlrohres communicirt, bis der Geruch des Cyanäthyls verschwunden ist. Die alkalische Lösung des gebildeten propionsauren Kalis wird alsdann eingedampft (bei Anwendung von alkoholischer Kaliflüssigkeit nach voraufgegangenem Zusatz von Wasser), und die Salzmasse mit mässig verdünnter Schwefelsäure destillirt. Um aus dem Destillat, der wässerigen Propionsäure, reines Propionsäurehydrat darzustellen, verfährt man gerade so wie S. 614 bei der Essigsäure beschrieben ist. Man neutralisirt genau mit kohlensaurem Natron, dampft zur Trockne ein, und destillirt das trockne Natronsalz mit Schwefelsäurehydrat oder saurem schwefelsaurem Kali.

Jene Darstellungsmethode ist von Williamson dadurch bedeutend vereinfacht, dass er, anstatt des reinen Cyanäthyls, gleich die rohe alkoholische Lösung desselben anwendet, wie man sie nach dem von ihm angegebenen, und S. 193 beschriebenen Verfahren erhält, nämlich durch Digestion einer Mischung von Jodäthyl und Alkohol mit gepulvertem Cyankalium. Wenn man, nachdem alles Jodäthyl zerstört ist, bis zur Trockne destillirt, und das Destillat, nun eine alkoholische Lösung von Cyanäthyl, mit überschüssigem Kali kocht, wie vorhin angegeben, so erhält man propionsaures Kali in ziemlicher Menge.

Vielleicht noch geeigneter und ergiebiger ist das von Ulrich beschriebene Verfahren, die Propionsäure aus Milchsäure zu gewinnen. Das durch Destillation von trocknem milchsauren Kalk mit Fünffach-Chlorphosphor erhaltene Gemisch von Phosphoroxychlorid und Chlorpropioxylchlorid: $\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_2,Cl$ (s. d. S. 783), welches man sich leicht in grossen Quantitäten verschaffen kann, wird in ein geräumiges Gefäss mit flachem Boden, worin sich Zink und verdünnte Salzsäure befinden, nach und nach in kleinen Portionen eingetragen, und damit so lange in Berührung gelassen, bis keine Oeltropfen mehr auf der Flüssigkeit schwimmen. Das Chlorpropioxylchlorid wird hierbei zunächst durch das Wasser in Chlorpropionsäure: $HO\,.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_3$, und diese unmittelbar darauf oder gleichzeitig durch den Wasserstoff im *status nascens* in Propionsäure verwandelt:

$$\underbrace{\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_2,Cl}_{\text{Chlorpropioxylchlorid}} + 2\,HO + 2\,H = \underbrace{HO\,.\,(C_4H_5)\,C_2O_2,O}_{\text{Propionsäure}} = 2\,H\,Cl$$

Bei nachheriger Destillation der vom Zink und ausgeschiedenen phosphorsauren Zinkoxyd abgegossenen Flüssigkeit geht verdünnte Propionsäure nebst Spuren von Salzsäure in die Vorlage über. Durch nochmalige Destillation mit Wasser, oder besser des daraus bereiteten trocknen Natronsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man sie rein, und zur Darstellung von Salzen und von chemisch reinem Propionsäurehydrat geeignet.

Eine andere Methode der Darstellung von Propionsäure, die eine ziemlich reichliche Ausbeute liefern soll, ist von Keller vorgeschlagen. Sie besteht darin, dass man Weizenkleie (etwa 2 bis 3 Pfund) mit dem zehnfachen Gewicht Wasser von 50° bis 60° C. zu einem Brei anrührt, mit dem vierten Theile gröblich zerschnittener Lederabfälle (am besten Abschabsel von gegerbtem Rindsleder) untermengt, und die Mischung nach Zusatz von gepulverter Kreide an einem warmen Orte sich überlässt. Die erfolgende Gährung ist im Sommer nach wenigen Tagen, im Winter nach 3 bis 4 Wochen beendet, was man an dem Zusammensinken der vorher schwammig aufgetriebenen Masse erkennt. Man filtrirt hernach das Flüssige durch einen leinenen Beutel, laugt mit heissem Wasser aus, bindet die Säure an Natron, dampft zur Trockne ein, und destillirt den Salzrückstand mit mässig verdünnter überschüssiger Schwefelsäure. Was übergeht, ist wässerige Propionsäure, mit Essigsäure gemengt. Um sie von letzterer zu trennen, neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, und lässt aus der eingedampften Salzlösung das leicht krystallisirbare essigsaure Natron sich ausscheiden. Das propionsaure Natron ist in Wasser sehr leicht löslich, und schwer zum Krystallisiren zu bringen. Wenn daher die dicke Mutterlauge keine Krystalle mehr absetzt, so enthält sie nur noch wenig essigsaures Salz. Man dampft alsdann zur Trockne, destillirt die gepulverte trockene Masse mit der angemessenen Quantität (je 2 Atome) Schwefelsäurehydrat, und befreit die überdestillirte Propionsäure von der flüchtigen Essigsäure durch fractionirte Destillation mit eingesenktem Thermometer.

Die Trennung der Propionsäure, wie überhaupt der fetten Säuren mit noch höherem Atomgewicht, von der Essigsäure lässt sich nach Liebig leicht auch dadurch bewerkstelligen, dass man einen Theil des Säuregemisches, und zwar desto mehr davon, je mehr Essigsäure darin vorhanden ist, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, dann den übrigen Theil Säure hinzugefügt und die Mischung destillirt; die Propionsäure geht alsdann rein über, und saures essigsaures Kali, welches von jener auch bei seiner Siedetemperatur nicht zerstört wird, bleibt zurück. Hat man eine grössere Menge kohlensaures Kali angewandt, als zur Bindung aller Essigsäure nöthig ist, so bleibt auch propionsaures Kali zurück, woraus sich dann der grösste Theil der Säure durch Destilliren des Salzrückstandes mit einer zur vollständigen Zersetzung ungenügenden Menge Schwefelsäure gewinnen lässt.

Die Darstellung der Propionsäure nach obiger Methode scheint übrigens nicht immer gleich gut zu gelingen; so hat Forster bei Anwendung jenes Verfahrens statt Propionsäure vorzugsweise nur Ameisensäure erhalten. Wahrscheinlich kommen bei der Gährung der Weizenkleie, wenn sie Propionsäure liefern soll, ausser den angeführten Bedingungen noch andere nicht gehörig festgestellte Umstände in Betracht (vielleicht ein bestimmter Temperaturgrad, welcher nicht überschritten werden darf), welche näher ermittelt zu werden verdienen.

Eine andere ähnliche Bildung der Propionsäure ist von Strecker beobachtet. Es werden später die interessanten Veränderungen, welche der Zucker durch verschiedene Gährungsmittel und unter verschiedenen äusseren Bedingungen erleidet, ausführlich erörtert werden. Es muss jedoch schon hier bemerkt werden, dass der Traubenzucker (wie man ihn durch Kochen von Rohrzucker mit Weinsäure erhält), in wässeriger Lösung mit gepulverter Kreide, saurer Milch und Käse einige Tage lang einer Temperatur von 30° C. ausgesetzt, in milchsauren Kalk übergeht. Die Temperatur von 30° C. ist für den richtigen Verlauf und die Vollendung jener Umwandlung von grossem Belange. Strecker hat nämlich gefunden, dass, wenn man jene Mischung während des Winters in einem nur bei Tag geheiztem Zimmer, wo die Temperatur täglich von + 20° bis 0° C. wechselt, sich überlässt, die Umwandlung erst nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten beendet ist, und dass hierbei dann neben milchsaurem Kalk beinahe eben so viel Mannit entsteht. Wenn man hernach eine solche Mischung von milchsaurem Kalk und Mannit einen ganzen Sommer hindurch in einem damit gefüllten offenen Gefäss in einem Locale stehen lässt, dessen Temperatur + 20° bis 30° C. nicht übersteigt, und das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt, so tritt eine neue Gährung ein. Unter Gasentwickelung, die besonders beim Umrühren sichtbar wird, löst sich der milchsaure Kalk allmälig auf, und die Flüssigkeit enthält schliesslich propionsauren Kalk, mit dessen Bildung zugleich auch der Mannit verschwindet. Neben der Propionsäure bilden sich hierbei noch geringe Mengen von Valeriansäure und Essigsäure, deren erstere durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, und letztere auf die vorhin angegebene Weise leicht getrennt werden kann.

Welche Producte bei jener Umwandlung der Milchsäure und des Mannits in Propionsäure ausserdem noch entstehen, und namentlich auch die Zusammensetzung der gasförmigen Gährungsproducte, bleibt noch zu ermitteln. Da die Milchsäure unter fast gleichen Verhältnissen sich gewöhnlich in Buttersäure umwandelt, so hat man vermuthet, dass aus dieser in Folge eines allmäligen Oxydationsprocesses Propionsäure als secundäres Zersetzungsproduct entstanden sei.

Nach Redtenbacher gewinnt man die Propionsäure aus dem Glycerin, wenn man die Lösung desselben in viel Wasser mit gut ausgewaschener Hefe versetzt, und in einem offenen Gefässe mehrere Monate lang an einem 20° bis 30° C. warmen Orte stehen lässt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit sauer, gleichzeitig findet schwache Gasentwickelung statt und die Hefe wird nach oben getrieben, wo sie anfängt zu schimmeln. Man neutralisirt von Zeit zu Zeit die freie Säure mit kohlensaurem Natron, ersetzt das verdunstete Wasser und vertheilt die Hefe durch fleissiges Umrühren der Masse. Wenn dieselbe nach längerem Stehen keine saure Reaction mehr annimmt, ist der Gährungsprocess beendet. Man filtrirt, dampft die Salzlösung ab, und destillirt den gelben, nach Sauerkraut riechenden Salzrückstand mit Schwefelsäure. Das saure De-

stillat besteht aus Propionsäure, der stets noch etwas Essigsäure und Ameisensäure beigemengt sind.

Bemerkenswerth ist die Veränderung, welche weinsaurer Kalk durch Gährung erleidet. Nöllner hat im Jahre 1841 beobachtet, dass wenn man eine Mutterlauge von Weinstein, oder rohem Weinstein, der noch 20 Proc. hefiger Theile enthält, mit Kalkbrei neutralisirt, und darauf die vom weinsauren Kalk abfiltrirte Lösung des einfach weinsauren Kalks kochend mit schwefelsaurem Kalk zersetzt, wodurch dann abermals unlöslicher weinsaurer Kalk entsteht, dieser weinsaure Kalk, sobald man ihn anhaltend einer etwas höheren Temperatur aussetzt (am besten an heissen Sommertagen sich selbst überlässt), in Gährung kommt, und sich unter Entwickelung von Kohlensäuregas in kohlensauren Kalk und das Kalksalz einer Säure übergeht, welche gleiche Zusammensetzung mit der Propionsäure hat, und auch in vielen Eigenschaften mit ihr übereinstimmt, in manchen Punkten sich aber so wesentlich von ihr unterscheidet, dass man sie für eine besondere Säure gehalten hat. Nöllner nannte sie Pseudoessigsäure, Nickles hat sie später mit dem Namen Butteressigsäure belegt. — Es verdient bemerkt zu werden, dass durch Gährung des rohen oder gereinigten Weinsteins ohne Kalkzusatz nur Essigsäure gebildet wird.

Die Meinungen über die Natur der sogenannten Butteressigsäure sind sehr getheilt. Einige Chemiker halten sie für identisch mit Propionsäure, andere betrachten sie als eine lockere chemische Verbindung von Buttersäure und Essigsäure. — 1 At. Buttersäure, $HO . C_8H_7O_3$, und 1 At. Essigsäure, $HO . C_4H_3O_3$, enthalten die Elemente von 2 At. Propionsäure $2(HO . C_6H_5O_3)$. — Letztere stützen sich dabei auf die Wahrnehmung, dass die Butteressigsäure sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt, aber keinen constanten Siedepunkt hat, dass der Siedepunkt gradatim von 120° bis 160° C. steigt, und dass sie bei oft wiederholter Destillation in Essigsäure und Buttersäure zerfällt, die gesondert aufgefangen werden können.

Es ist übrigens die Frage, und verdient geprüft zu werden, ob nicht die Buttersäure durch Vermischen mit Essigsäure in dem Maasse eine grössere Löslichkeit in Wasser gewinnt, dass sie nun gerade wie die Propionsäure sich leicht mit Wasser mischt.

Noch andere Chemiker erachten die Pseudoessigsäure für ein blosses Gemenge von Essigsäure und Buttersäure, für welche Annahme ganz besonders das allmälige Steigen der Siedetemperatur vom Siedepunkt der Essigsäure zum Siedepunkt der Buttersäure spricht. Dass einige Salze der Butteressigsäure sich von denen der Buttersäure wie auch der Essigsäure unterscheiden, kann nicht als Beweis gegen die letztere Annahme gelten, da die Buttersäure- und Essigsäure-Verbindungen, wenn sie gemeinschaftlich krystallisiren, sehr wahrscheinlich Doppelsalze erzeugen, von ähnlicher Art, wie in der That ein solches Doppelsalz von propionsaurem und essigsaurem Silberoxyd dargestellt ist (siehe dieses weiter unten).

Ich halte es nach den vorliegenden Thatsachen für nicht wahrscheinlich, dass eine chemische Verbindung von Buttersäure- und Essigsäurehydrat existirt, sondern glaube, dass die durch Gährung von weinsaurem Kalk gebildete sogenannte Butteressigsäure ein blosses Gemenge jener beiden Säuren ist, und ausserdem vielleicht auch noch wirkliche Propionsäure beigemischt enthält.

Die Propionsäure bildet sich ferner noch aus verschiedenen anderen Stoffen und unter mancherlei Verhältnissen. Gottlieb erhielt sie zuerst durch Destillation des Metacetons mit einer Mischung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, und später auch durch Erhitzen von Zucker, Stärke oder Gummi mit sehr concentrirter Kalilauge. Sie ist unter den flüchtigen Producten der Destillation von Oelsäure mit Salpetersäure gefunden (Redtenbacher); auch ist sie eins der zahlreichen Producte, welche bei der Destillation von Caseïn und Fibrin mit Braunstein und Schwefelsäure auftreten (Guckelberger).

Ueber die Zersetzungen, welche die Propionsäure unter dem Einfluss verschiedener Agentien, z. B. Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. erleidet, sind bislang noch keine Erfahrungen gesammelt. Es ist beobachtet worden, dass die Propionsäure in Verbindung mit einem Alkali, durch Erhitzen mit arseniger Säure, Kakodyloxyd oder wenigstens einen Körper erzeugt, der dem Kakodyloxyd im Geruch täuschend ähnlich ist, so dass die Kakodylprobe auch für die Entdeckung kleiner Mengen von Propionsäure anwendbar ist.

Wasserfreie Propionsäure (Propionsäureanhydrid): $C_6 H_5 O_3$, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von unangenehmem, entfernt an Valerianawurzel erinnernden Geruch, siedet bei 165° C. Man erhält sie leicht durch Einwirkung von 1 At. Phosphoroxychlorid auf 6 At. trockenes propionsaures Natron nach dem S. 618 beschriebenen Verfahren.

Propionsaure Salze. Die propionsauren Verbindungen werden, wie die essigsauren, von Wasser zum grössten Theil sehr leicht gelöst, nur das Silbersalz ist schwer löslich und sogar noch schwerer löslich in Wasser, als das essigsaure Salz. Auch das Natronsalz unterscheidet sich durch seine bedeutende Löslichkeit und geringe Fähigkeit zu krystallisiren von dem essigsauren Natron. Sie werden am besten durch Neutralisation der wässerigen Säure mit dem betreffenden Metalloxyde oder kohlensaurem Salze dargestellt.

Propionsaures Kali: $KO . C_6 H_5 O_3$. Wird Propionsäure genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die Lösung eingedampft, und der verdickte Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen, so scheidet sich das Salz in farblosen Blättern krystallinisch aus. Auf Zusatz von Aether zu der alkoholischen Mutterlauge fällt es in perlglänzenden Schuppen nieder, die sich fettig anfühlen. Es schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung,

und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse, ähnlich wie essigsaures Natron. Es ist im Wasser äusserst leicht löslich, jedoch weniger leicht als essigsaures Kali. Es zerfliesst an der Luft, und krystallisirt wieder, je nach dem Feuchtigkeitszustande derselben. Das bei 130° C. getrocknete Salz ist wasserfrei.

Propionsaures Natron: $NaO . C_6H_5O_3 + 2HO$, krystallisirt sehr schwierig und erstarrt meist beim Erkalten der eingedickten Lösung zu einer talkartigen Masse. Beim Erhitzen auf 120° C. verliert es die beiden Atome Krystallwasser. — Gottlieb hat einmal aus einer Flüssigkeit, welche propionsaures und essigsaures Natron enthielt, ein in feinen glasglänzenden Nadeln anschiessendes, übrigens leicht lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung: $NaO . C_6H_5O_3 + NaO . C_4H_3O_3 + 9HO$ erhalten, welches sein Krystallwasser bei 160° C. vollständig verliert. Die Bildung desselben scheint an gewisse, noch nicht ermittelte Bedingungen geknüpft zu sein, denn es gelang ihm nicht, dasselbe später willkürlich wieder hervorzubringen.

Propionsaurer Baryt: $BaO . C_6H_5O_3 + HO$, schiesst beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in grossen regelmässigen Prismen des rhombischen Systems an. Es löst sich in 1,3 Thln. Wasser, ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, in kochendem Alkohol von 85 Proc. ziemlich löslich, und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung wieder aus. Die Krystalle verlieren das Wasseratom, welches sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure zurückhalten, beim Erhitzen auf 100° C. und werden undurchsichtig.

Propionsaurer Kalk: $CaO . C_6H_5O_3 + HO$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in schönen langen Prismen, welche sich meist büschelförmig vereinigen. Die Krystalle bleiben an der Luft und auch beim Trocknen über Schwefelsäure unverändert, verlieren aber das Krystallwasser bei 100° C. Es ist in Alkohol nur wenig löslich.

Propionsaures Bleioxyd: $PbO . C_6H_5O_3$, trocknet beim Eindampfen der süss schmeckenden Lösung zu einer gummiartigen Masse ein, ohne zu krystallisiren. Versetzt man die concentrirte Lösung derselben mit Ammoniak, so entsteht ein amorpher Niederschlag. Diese Verbindung, ohne Zweifel ein basisches Salz, löst sich beim Kochen und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln wieder aus. — Ein basisch propionsaures Bleioxyd: $PbO . C_6H_5O_3 + PbO$, erhält man durch Kochen von Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd; es scheidet sich beim Eindampfen der erhaltenen Lösung krystallinisch ab (Strecker).

Propionsaures Kupferoxyd: $CuO . C_6H_5O_3 + HO$, ist in Wasser ziemlich löslich, und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten leicht in sehr regelmässigen grünen Octaëdern, zuweilen mit Würfelflächen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hat 1 At. Krystallwasser, welches erst bei 100° C. fortgeht.

Propionsaures Silberoxyd: $AgO . C_6H_5O_3$, fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer mässig concentrirten Lösung des Na-

tronsalzes als weisser krystallinischer Niederschlag zu Boden, der sich nachher beim Kochen mit der darüber stehenden Flüssigkeit auflöst, meist unter Ausscheidung von etwas reducirtem Silber. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in kleinen weissen Krystallblättchen oder Drusen von feinen Nadeln aus. Es wird durch das Licht sowohl im trockenen Zustande, als in Lösung geschwärzt, besonders rasch bei 100° C. Bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt es, giebt Propionsäure aus und verbrennt schliesslich ganz geräuschlos.

Ein Doppelsalz von propionsaurem und essigsaurem Silberoxyd: $AgO . C_6H_5O_3 + AgO . C_4H_3O_3$, entsteht, wenn man eine kochende Lösung von propionsaurem und essigsaurem Natron zu gleichen Atomen mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und heiss filtrirt. Es scheidet sich dann beim Erkalten der Lösung in glänzenden, nach dem Trocknen lockeren dendritischen Nadeln aus. Es ist in Wasser schwer löslich. Die heisse Lösung schwärzt sich beim Kochen durch reducirtes Silber.

Das propionsaure Zinkoxyd krystallisirt beim Eindampfen der wässerigen Lösung leicht in farblosen Blättern, die bei 100° C. einen Theil der Säure verlieren. — Das Magnesiasalz scheint nicht zum Krystallisiren gebracht werden zu können; es bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung als amorphe durchsichtige, gesprungene Masse zurück.

Propionsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_6H_5O_3$, ist ein in Wasser unlösliches, darauf schwimmendes farbloses Oel, von angenehmem Obstgeruch, jedoch verschieden von dem des Buttersäureäthers, siedet bei 100° C. Es lässt sich leicht durch Kochen eines propionsauren Salzes mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Schwefelsäure erhalten, und scheidet sich dann durch Zusatz von Wasser als leichte Oelschicht aus. — Wässeriges Ammoniak zersetzt die Verbindung leicht in Propioxylamid und Alkohol.

Propionsaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O . C_6H_5O_3$, durch Destillation eines trockenen Gemenges gleicher Aequivalente von schwefelsaurem Amyloxyd-Kali und propionsaurem Kali dargestellt, ist eine klare, angenehm wie Ananas riechende Flüssigkeit, wenig in Wasser, aber in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Es siedet bei ohngefähr 155° C.

Chlorpropionsäure.

Im reinen Zustande ist die Verbindung: $HO . \left(C_4 \left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right) C_2O_3$ noch nicht dargestellt worden. Sie ist eine flüchtige, mit Wasser leicht mischbare Säure von starkem, der Propionsäure und Trichloressigsäure ähnlichem Geruch und lässt sich mit den Wasserdämpfen unverändert überdestilliren.

Man erhält sie leicht in wässeriger Lösung durch Eintragen des Chlorpropioxylchlorids (s. S. 783) oder geradezu der rohen Mischung desselben mit Phosphoroxychlorid, welche bei der Destillation von milchsaurem Kalk und Fünffach-Chlorphosphor entsteht, in Wasser, welches, um zu starke

Erhitzung zu vermeiden, abgekühlt werden muss. Aus der sauren homogenen Flüssigkeit gehen beim Kochen mit Wasser Chlorpropionsäure und Salzsäure in die Vorlage über (Ulrich).

Wegen der Leichtigkeit, womit die chlorpropionsauren Salze mit Wasser in Chlormetalle und Milchsäure zerfallen, ist es schwierig, die Säure rein, und frei von Salzsäure zu erhalten. — Das Bleisalz, durch Neutralisation jenes salzsäurehaltigen Destillats mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten, lässt sich aus der zur Trockne eingedampften Lösung von Chlorblei durch Alkohol ausziehen. — Das Silbersalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und trocknet beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum zu einer Salzmasse ein. Beim Erhitzen mit Wasser zerlegt es sich wahrscheinlich geradeauf in Milchsäure und Chlorsilber.

Chlorpropionsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \,.\, \left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_3$.
Diese Verbindung lässt sich leicht in reichlicher Menge erhalten, wenn man die durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf milchsauren Kalk erhaltene Mischung von Chlorpropioxylchlorid und Phosphoroxychlorid mit starkem Alkohol behandelt (Wurtz).

Es ist rathsam, eine nicht zu grosse Menge Alkohol anzuwenden, und die durch Eintragen jener Mischung sich erwärmende saure Flüssigkeit nicht übermässig abzukühlen. Auch lässt man sie zweckmässig hernach noch etwa 24 Stunden ruhig stehen. Man versetzt sie alsdann mit Wasser, welches das gebildete chlorpropionsaure Aethyloxyd nebst phosphorsaurem Aethyloxyd als schwere ölartige Flüssigkeit unlöslich ausscheidet. Letztere lässt sich durch oft wiederholtes Schütteln mit frischem Wasser entfernen, wobei das ursprüngliche Volumen bedeutend abnimmt. Wenn dasselbe sich nicht weiter vermindert, so trocknet man es über Chlorcalcium und destillirt. Das durch Rectification gereinigte Destillat ist reines chlorpropionsaures Aethyloxyd, eine angenehm aromatisch riechende, mit Wasser wenig mischbare Flüssigkeit von 1,097 specif. Gewicht. Es siedet bei 143°C. (Ulrich), und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte ist = 4,9 gefunden (Wurtz); die aus obiger Formel berechnete Dichte beträgt 4,7.

Uebergiesst man das chlorpropionsaure Aethyloxyd mit verdünnter Schwefelsäure, und bringt Zink hinzu, so wird durch den Wasserstoff in *status nascens* das Chloratom aus der Chlorpropionsäure eliminirt und nebst Chlorwasserstoff Propionsäure erzeugt, die jedoch nur zum kleinsten Theil mit dem Aethyloxyd in Verbindung bleibt. Jener Aether zerlegt sich vielmehr dabei in Alkohol und Propionsäure:

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, \left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Chlorpropionsaures Aethyloxyd}} + 2\,H + 2\,HO = \underbrace{HO \,.\, (C_4H_5)C_2O_3}_{\text{Propionsäure}} + \underbrace{C_4H_5O \,.\, HO}_{\text{Alkohol}} + HCl.$$

Chlorpropioxylchlorid.

Von **Wurtz** unlängst entdeckt, und **Chlorlactyl** genannt; von **Ulrich** als Chlorpropioxylchlorid erkannt.

Zusammensetzung: $C_6H_4O_2Cl_2 = \left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, Cl.$ — Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren Siedetemperatur über der des Phosphoroxychlorids liegt, und die sich beim Aufbewahren unter Entwickelung von Chlorwasserstoff schwärzt.

Man erhält dasselbe durch Erhitzen einer Mischung von fein gepulvertem, vollkommen trocknem milchsauren Kalk mit dem doppelten Gewichte Fünffach-Chlorphosphors in einer mit Kühlapparat versehenen Retorte. Beide wirken schon in der Kälte aufeinander ein, die Masse erhitzt sich, und in die Vorlage geht ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum über, welches aus einem Gemenge von Chlorpropioxylchlorid und Phosphoroxychlorid besteht. Die Zersetzung muss zuletzt durch untergelegte Kohlen vollendet werden. Sie erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{CaO\,.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, O}_{\text{Milchsaurer Kalk}} + 2PCl_5 = \underbrace{\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, Cl}_{\text{Chlorpropioxylchlorid}} + PO_2Cl_3 + CaCl + HCl.$$

Es ist schwer, das Chlorpropioxylchlorid aus jener Mischung durch fractionirte Destillation rein darzustellen, da es sich während der Destillation theilweise zersetzt.

In Berührung mit Wasser zerlegt es sich einfach in Chlorpropionsäure und Salzsäure (**Ulrich**).

$$\underbrace{\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, Cl}_{\text{Chlorpropioxylchlorid}} + 2\,HO = \underbrace{HO\,.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, O}_{\text{Chlorpropionsäure}} + HCl.$$

In gleicher Weise liefert es mit Alkohol chlorpropionsaures Aethyloxyd. Durch Behandlung mit Zink und verdünnter Salzsäure verwandelt es sich in Propionsäure (vergl. S. 775):

$$\underbrace{\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, Cl}_{\text{Chlorpropioxylchlorid}} + 2\,H + 2\,HO = \underbrace{HO\,.(C_4H_5)\,C_2O_3}_{\text{Propionsäure}} + 2\,HCl.$$

Wässerige Alkalien erzeugen damit zunächst Chlormetall und chlorpropionsaures Salz, das dann weiter sogleich in Milchsäure übergeht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{KO\,.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Chlorpropionsaures Kali}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KO\,.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Milchsaures Kali}} + KCl.$$

Nitropropionsäure.

Syn. Nitrometacetonsäure. — Von Chancel 1844 zuerst beobachtet.

Zusammensetzung: $HO . C_6H_4(NO_4)O_3 = HO . \left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\NO_4\end{Bmatrix}\right)C_2O_3$

Sie ist ein gelbes, in Wasser untersinkendes und damit nicht mischbares, in Alkohol lösliches Oel von gewürzhaftem Geruch und stark süssem Geschmack, lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit röthlicher Flamme.

Bei dem Erhitzen von buttersaurem Kalk bildet sich ein dem Aceton analoger und homologer flüchtiger Körper von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\} C_2O_2$, das Butyron, welches später beschrieben werden soll. Dieses Butyron liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure neben Kohlensäure die Nitropropionsäure. Da Butyron und Salpetersäure, wenn man sie zusammen erhitzt, so heftig auf einander einwirken, dass leicht die ganze Masse aus dem Gefässe geschleudert wird, wenn man nicht rechtzeitig abkühlt, so bringt man am besten 10 bis 15 Gr. Butyron in einer geräumigen Retorte zum Kochen, und fügt dann von heisser Salpetersäure ein gleiches Volumen in kleinen Portionen hinzu. Die Einwirkung beginnt sogleich und darf dann nicht weiter durch Erwärmen unterstützt werden. Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, giesst man die Masse in eine grosse Quantität Wasser, in welcher die gebildete Nitropropionsäure als schweres Oel zu Boden sinkt.

Die nitropropionsauren Salze sind gelb, krystallisirbar und zersetzen sich beim Erhitzen mit gelinder Verpuffung. Aus ihren wässerigen Lösungen scheiden stärkere Säuren die Nitropropionsäure als Oel ab.

Nitropropionsaures Kali: $KO . C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NO_4\end{Bmatrix}O_3 + 2HO$. Eine alkoholische Lösung der Säure erwärmt sich beim Vermischen mit alkoholischer Kaliflüssigkeit, und aus der gelblichen Mischung setzt sich das gebildete Kalisalz nach einiger Zeit in Schuppen ab, bis dieselbe zuletzt ganz zu einer Krystallmasse erstarrt.

Durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, erhält man es in kleinen gelben Blättern. Es ist in kaltem Alkohol wenig löslich, vom Wasser bedarf es 20 Thle. zur Lösung. Es verliert sein Krystallwasser erst bei 140° C.; um zwei bis drei Grade stärker erhitzt, verpufft es. — Die wässerige Lösung fällt Bleisalze gelb, die Kupferoxydsalze schmutziggrün.

Nitropropionsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NO_4\end{Bmatrix}O_3$ ist krystallinisch und lässt sich ohne Verpuffung sublimiren. Es zersetzt sich nach mehrtägigem Aufbewahren auch in verschlossenen Flaschen, und

verwandelt sich in eine Flüssigkeit, welche schon bei gelinder Wärme sich als Gas verflüchtigt. In wässeriger Lösung erfährt es durch Schwefelwasserstoff eine Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel, indem wahrscheinlich Amidopropionsäure (Alanin), die der Amidoessigsäure (Glycocoll) homologe Säure, gebildet wird.

Nitropropionsaures Silberoxyd. Das Kalisalz erzeugt in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher bald violett wird. Derselbe ist basisch nitropropionsaures Silberoxyd: $AgO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_3 + AgO . HO$. Es löst sich in viel Wasser auf und krystallisirt daraus beim Verdunsten unverändert. Erhitzt man aber die wässerige Lösung desselben zum Kochen, so scheidet sich die Hälfte des Silberoxyds ab und einfach nitropropionsaures Silberoxyd: $AgO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_3 + 2HO$, bleibt in Lösung. Dieses krystallisirt nachher beim Verdunsten in rhombischen Tafeln.

Amidopropionsäure.

Alanin. Von Strecker entdeckt, ist der Amidoessigsäure homolog und sehr ähnlich.

Zusammensetzung: $C_6 H_7 NO_4 = HO . \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2 N \end{matrix} \right.\right) C_2 O_3$. Sie ist isomer mit dem carbaminsauren Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . (C_2 O_3) H_2 NO$, dem sogenannten Lactamid: $\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right.\right) C_2 O_2, H_2 N$, und dem Sarkosin, über dessen chemische Constitution wir uns zur Zeit noch keine Rechenschaft geben können.

Die Amidopropionsäure ist ein fester, leicht krystallisirender Körper von stark süssem Geschmack. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser (in 4, 6 Thln. Wasser von 17° C.), viel leichter in heissem Wasser, nur sehr wenig in kaltem Alkohol, und gar nicht in Aether; die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Die heiss gesättigte Lösung setzt die Verbindung beim Erkalten in farblosen, büschelförmig vereinigten Prismen ab, welche gewöhnlich nadelförmig, zuweilen auch von beträchtlicher Grösse erhalten werden, und sich dann als schiefe Säulen mit rhombischer Basis darstellen. Die grösseren Krystalle sind perlmutterglänzend, hart, und knirschen zwischen den Zähnen. — Die Amidopropionsäure ist flüchtig; sie sublimirt bei 200° C. und fällt dann wieder in feinen schneeartigen Krystallen nicht weit von der erhitzten Stelle nieder. Bei schwacher Erhitzung schmilzt sie und erleidet eine partielle Zersetzung. Auf Platinblech rasch erhitzt, verbrennt sie mit violetter Farbe.

Die Amidopropionsäure ist bis jetzt nur auf eine Weise dargestellt worden, nämlich aus dem Aldehyd durch Vereinigung desselben mit

den Elementen von 1 At. Blausäure und 2 At. Wasser. Uebrigens lassen die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen, in denen sie zu der Milchsäure steht, welche letztere unmittelbar aus ihr hervorgeht, vermuthen, dass man sie aus dieser zu regeneriren lernen wird.

Vermischt man eine wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure (in dem Verhältnisse von 2 Thln. Aldehyd-Ammoniak auf 1 Thl. wasserfreier Blausäure) und mit überschüssiger Salzsäure, und erhitzt diese Mischung in einer Retorte, so geht keine Spur von dem so flüchtigen Aldehyd, sondern nur eine geringe Menge Blausäure oder auch bei grosser Concentration der Salzsäure etwas Ameisensäure, nebst Wasser über. Nachdem die in der Retorte befindliche Flüssigkeit, am besten im Wasserbade, auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt ist, krystallisirt nach dem Erkalten viel Salmiak heraus, und es bleibt eine stark saure, dicke Mutterlauge, welche die Verbindung der Amidopropionsäure mit Salzsäure enthält, aus der die erstere auf gleich zu beschreibende Weise leicht abzuscheiden und rein darzustellen ist. Diese interessante Umwandlung des Aldehyds in Amidopropionsäure lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure}} + 2\,HO = \underbrace{HO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Amidopropionsäure.}}$$

Bekanntlich wird die Cyanwasserstoffsäure beim Erhitzen mit starken Säuren unter Aufnahme der Elemente von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak umgewandelt (vergl. S. 579). Diese Zersetzung der Blausäure wird im obigen Falle durch die Chlorwasserstoffsäure bewirkt; nur geht hierbei die Blausäure nicht vollends in Ameisensäure und Ammoniak über, es werden vielmehr von ihr statt der hierzu nöthigen 3 At. Wasser nur 2 At. assimilirt. Man muss sich denken, dass aus 1 At. Cyanwasserstoff und 2 At. Wasser zunächst das freilich noch nicht isolirte Formylamin $\left.\begin{matrix}HC_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird, und dass dieses dann im Entstehungsmomente sich mit dem vorhandenen Aldehyd zu Amidopropionsäure umsetzt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}HC_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Formylamin}} = \underbrace{HO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Amidopropionsäure.}}$$

Um nun die vorhin genannte, in der Mutterlauge enthaltene Verbindung der Amidopropionsäure mit Salzsäure, von dem beigemengten Chlorammonium zu trennen, bringt man das Ganze in eine Porzellanschale und befreit die Masse zunächst durch längeres Erhitzen im Wasserbade so viel wie möglich von der freien Salzsäure, versetzt alsdann den Rückstand mit Alkohol und etwas Aether, worin der Salmiak nur sehr wenig, die salzsaure Amidopropionsäure aber leicht löslich ist, filtrirt die Lösung ab, verdampft den Alkohol und Aether durch gelindes Erhitzen, und kocht mit im Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat, welches

jene salzsaure Verbindung und den kleinen Rest noch beigemengten Salmiaks zersetzt, unter Entbindung von Ammoniak und Bildung von schwer löslichem basischen Chlorblei. Die Flüssigkeit wird kochend heiss filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen und das noch gelöste Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung giebt dann nach dem Eindampfen und Erkalten Krystalle von Amidopropionsäure. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von etwas Alkohol noch mehr davon nieder. Die gesammelten Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, und so leicht von jeder Spur Salzsäure befreit. Die letzten Mutterlaugen enthalten noch ein wenig salzsaure Amidopropionsäure.

Die grosse Aehnlichkeit der Amidopropionsäure mit der S. 662 ff. beschriebenen Amidoessigsäure zeigt sich wie in ihren Verbindungen, so namentlich auch in ihrem chemischen Verhalten. Wie diese bei Behandlung mit salpetriger Säure durch Zerstörung des Amids und unter Entbindung von Stickgas in Oxyessigsäure übergeht, so wird jene unter gleichen Verhältnissen in die homologe Oxypropionsäure verwandelt (s. S. 792):

$$\underbrace{HO.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Amidopropionsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO.\left(C\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Oxypropionsäure}} + N_2 + HO.$$

Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird die Amidopropionsäure nicht verändert; selbst mit concentrirter Schwefelsäure kann sie bis zum Kochen erhitzt werden, ohne dass Schwärzung oder Entwickelung von schwefliger Säure erfolgt. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie geradeauf in Aethylamin und Kohlensäure (Limpricht):

$$\underbrace{HO.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Amidopropionsäure}} = \underbrace{\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N}_{\text{Aethylamin}} + C_2O_4.$$

Dampft man Amidopropionsäure mit überschüssiger Kalilauge ein, so erfolgt, wenn die Masse nahezu Kalihydrat geworden ist, Zersetzung, wobei Ammoniak, auch wohl Aethylamin (?) frei wird und eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff eintritt. Wird die Operation in diesem Zeitpunkte unterbrochen, und dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so geht neben Blausäure eine flüchtige Säure von stark saurer Reaction über, wahrscheinlich Essigsäure oder Propionsäure.

Bleisuperoxyd zersetzt die Amidopropionsäure in wässeriger Lösung beim Erwärmen in Aldehyd, Kohlensäure und Ammoniak:

$$\underbrace{HO.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Amidopropionsäure}} + 2\,PbO_2 = \underbrace{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\Big\}C_2O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2\,PbO.C_2O_4 + H_3N.$$

Dieselben Producte entstehen durch Kochen jener Mischung mit verdünnter Schwefelsäure, das Destillat reagirt dann aber sauer von gebildeter Essigsäure oder Propionsäure.

Verbindungen der Amidopropionsäure. Die Amidopropionsäure besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften, so dass blaues Lackmus davon nicht einmal geröthet wird. Sie verhält sich gegen Basen wie eine Säure, gegen Säuren wie eine schwache Base, und geht mit beiden Verbindungen ein, die denen der Amidoessigsäure durchaus gleichen.

Amidopropionsaurer Baryt entsteht durch Kochen einer wässerigen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen der alkalisch reagirenden Flüssigkeit zur Krystallisation. Durch längeres Einleiten von Kohlensäure wird daraus in der Kälte fast der ganze Barytgehalt als kohlensaurer Baryt gefällt. Dieser Niederschlag wird aber beim nachherigen Kochen vollständig wieder gelöst.

Amidopropionsaures Bleioxyd: $2\left[PbO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3\right]$ $+ PbO.HO + 5HO$. Dieses basische Salz erhält man durch Auflösen von Bleioxydhydrat in einer kochenden wässerigen Lösung der Amidopropionsäure. Aus der abfiltrirten und eingedampften Flüssigkeit krystallisirt es nach dem Erkalten in glasglänzenden farblosen Nadeln. Oder man scheidet es aus jener Lösung durch Alkohol aus. Dieselbe trübt sich dabei anfangs milchig, und gesteht hernach zu einer aus strahlenförmig gruppirten Nadeln gebildeten Masse. Beim Trocknen über Schwefelsäure zerfallen sie unter Wasserverlust zu einem weissen, hernach in Wasser nicht mehr vollständig löslichen Mehl, und die erhaltene wässerige Lösung reagirt alkalisch. Bei 100° C. verliert es seine 5 Atome Krystallwasser.

Amidopropionsaures Kupferoxyd: $CuO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3 + H$[illegible]
Die wässerige Lösung der Amidopropionsäure färbt sich beim Kochen mit Kupferoxyd dunkelblau, und nach dem Verdunsten scheiden sich alsdann tief blau gefärbte Krystalle ab von obiger Zusammensetzung, welche zum Theil nadelförmig sind und unter dem Mikroskop als längliche sechsseitige Tafeln erscheinen, zum Theil aber auch dicke rhombische Prismen bilden. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht mit intensiv blauer Farbe löslich; auf Zusatz von Salpetersäure wird die Lösung fast ganz entfärbt. Es ist in Alkohol fast unlöslich. Die Krystalle vertragen Erhitzen auf 100° C., ohne sich zu verändern, bei 120° C. verlieren sie das eine Wasseratom, ohne ihre Form zu ändern, sie werden dann erst hellblau und zerfallen zuletzt zu einem blauweissen Pulver.

Amidopropionsaures Silberoxyd: $AgO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_3$, scheidet sich aus der durch Kohlen der wässerigen Säure mit Silberoxyd erhaltenen farblosen concentrirten Lösung beim Erkalten in gelblichen, zu halbkugelförmigen Massen vereinigten Nadeln ab. Es ist in Wasser leicht löslich, färbt sich am Lichte, oder wenn man die feuchten Krystalle längere Zeit auf 100° C. erhitzt, dunkel.

Die Verbindungen der Amidopropionsäure mit Säuren reagiren stark sauer, sind sämmtlich leicht löslich in Wasser, und in Alkohol leichter löslich, als die Amidopropionsäure selbst. Sie lösen sich grösstentheils auch in einer Mischung von Alkohol und Aether auf. Bis jetzt ist nur die salpetersaure und salzsaure Verbindung näher untersucht.

Salpetersäure-Amidopropionsäure: $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right) C_2O_3 . NO_5 + 2\,HO$, bleibt beim langsamen Verdunsten der Auflösung von Amidopropionsäure in verdünnter Salpetersäure in farblosen langen Nadeln krystallisirt zurück, die an feuchter Luft zerfliessen. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle erleiden bei längerem Erhitzen auf 100° C., ohne an Gewicht zu verlieren, eine Veränderung, die sich durch gelbe Färbung zu erkennen giebt.

Chlorwasserstoff-Amidopropionsäure. Diese beiden Säuren vereinigen sich in zwei Verhältnissen.

Die Verbindung: $2\left[HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3\right], HCl$ entsteht, wenn man trocknes salzsaures Gas über getrocknete Amidopropionsäure leitet, von welcher dasselbe unter starker Wärmeentwickelung aufgenommen wird, oder wenn man eine Auflösung der Amidopropionsäure in einer nach obigem Atomverhältnisse berechneten Salzsäuremenge zur Krystallisation verdunstet. Auch durch Zusatz von Alkohol zu der concentrirten wässerigen Lösung erhält man sie in farblosen Nadeln krystallisirt. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich.

Die Verbindung: $HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3, HCl$ bleibt beim Verdampfen einer Auflösung von Amidopropionsäure in überschüssiger Salzsäure zurück. Sie ist äusserst zerfliesslich und auch in Alkohol mit grösster Leichtigkeit löslich; es ist deshalb schwer, sie rein zu erhalten.

Weder die wässerige, noch die alkoholische Lösung dieser Verbindung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag. Dampft man aber die mit Platinchlorid versetzte Lösung ab, und behandelt die beinahe trockne Masse mit einer Mischung von Alkohol und ein wenig Aether, so erhält man eine Lösung, aus welcher bei freiwilliger Verdunstung das Platindoppelsalz: $2\left[HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3\right], HCl + 2\,PtCl_2$, in feinen gelben Nadeln auskrystallisirt. Dasselbe wird bei 100° C. dunkler gefärbt, verliert dabei an Gewicht, und hinterlässt, nachdem es längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt war, bei nachheriger Behandlung mit Wasser Platinsalmiak.

Die Schwefelsäure-Amidopropionsäure hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als syrupartige Masse, die erst bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Durch Abwaschen mit wenig Alkohol kann man sie von überschüssiger Schwefelsäure befreien. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich.

Oxypropionsäure.

Milchsäure. — Sie ist von Scheele in der sauren Milch entdeckt; ihre Zusammensetzung wurde aber erst im Jahre 1832 von Mitscherlich und Liebig ermittelt. Sie ist seitdem Gegenstand zahlreicher und gründlicher Untersuchungen gewesen, unter denen besonders die von Pelouze, Strecker, Engelhardt und Maddrell und die von Liebig als die bedeutendsten hervorzuheben sind. Ueber ihre rationelle Zusammensetzung haben erst in jüngster Zeit die an der Oxyessigsäure gemachten Erfahrungen Aufschluss gegeben. Sie steht unzweifelhaft zur Propionsäure in der nämlichen Beziehung, wie die Oxyessigsäure zur Essigsäure. Sie ist Oxypropionsäure, d. h. Propionsäure, in deren Radical 1 At. Wasserstoff durch 1 At. HO_2 substituirt ist. Ich ziehe indessen vor, statt der rationellen Bezeichnung Oxypropionsäure den älteren und bislang allgemein gebräuchlichen, auch kürzeren Namen Milchsäure beizubehalten.

Zusammensetzung: $HO . C_6H_5O_5 = HO . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2$.

Die Milchsäure ist im möglichst concentrirten Zustande eine syrupdicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, die selbst bei — 24° C. nicht erstarrt. Sie hat 1,215 specif. Gewicht bei + 20° C., zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und mischt sich, wie mit Wasser, so auch mit Alkohol in jedem Verhältnisse. Auch von Aether wird sie leicht gelöst, derselbe nimmt sie sogar beim Schütteln mit der wässerigen Lösung aus dieser auf. Sie ist flüchtig, und schon beim Kochen ihrer verdünnten wässerigen Lösung geht ein kleiner Theil derselben mit den Wasserdämpfen über. Nach Engelhardt kommt das Milchsäurehydrat, wenn man es in einer Retorte mit eingelegtem Platindraht auf 200° C. erhitzt, ins Sieden und destillirt unverändert über. Setzt man dasselbe aber längere Zeit einer Temperatur von 130° bis 140° C. aus, so geht anfangs verdünnte Milchsäure über, und in der Retorte bleibt zuletzt wasserfreie Milchsäure als feste Masse zurück.

Die Milchsäure treibt die Essigsäure aus ihren Salzen, selbst die Chlorwasserstoffsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium (nicht aus Chlornatrium) aus; sie löst den phosphorsauren Kalk, coagulirt selbst in kleiner Menge grosse Quantitäten süsse Milch und Eiweisslösung.

Die Milchsäure findet sich im thierischen Körper fertig gebildet, so in den Muskeln, aus denen sie nebst anderen Substanzen durch Wasser ausgezogen werden kann, ferner im Magensaft und der Milch. Ueber ihr Vorkommen in der Milch weichen die Angaben von einander ab. Nach Haidlen ist sie kein Bestandtheil der frischen Milch, Pelouze dagegen giebt an, sie in derselben gefunden zu haben. Sie bildet sich in ziemlicher Menge beim Sauerwerden der Milch, wie überhaupt bei der sauren Gährung oder Fäulniss verschiedener vegetabilischer und animalischer Stoffe. Nach Liebig ist sie im Sauerkraut enthalten, auch

Fremy und Boutron Chalard entsteht sie durch Gährung aus allen Zuckerarten, Gummi, Stärke u. s. w. — Strecker hat sie künstlich darzustellen gelehrt, nämlich durch Zersetzung der Amidopropionsäure mittelst salpetriger Säure, wodurch zuerst ihre verwandtschaftliche Beziehung zur Propionsäure festgestellt wurde. Am zweckmässigsten und in grosser Menge gewinnt man die Milchsäure durch Gährung des Zuckers, wobei Käsestoff als Ferment dient, nach folgender von Bensch gegebenen Vorschrift:

Man überlässt eine Auflösung von 6 Pfund weissen Rohrzucker und $^1/_2$ Unze Weinsäure in 26 Pfund siedendem Wasser einige Tage lang sich selbst, wobei der Rohrzucker in Traubenzucker übergeht, mischt dann diese Flüssigkeit mit 8 Pfund abgerahmter saurer Milch, in der man zuvor zwei stinkende alte Handkäse von etwa 4 Unzen Gewicht zerrührt hat, und fügt dann noch 3 Pfund Schlämmkreide unter Umrühren hinzu. Das Ganze wird unter täglich öfter wiederholtem Umrühren an einen warmen Ort gestellt, dessen Temperatur 30° bis 35° C. beträgt. Der kohlensaure Kalk dient dazu, die sich bildende Milchsäure zu neutralisiren, und es entweicht daher in dem Maasse, als die Gährung fortschreitet, mehr und mehr Kohlensäure, bis zuletzt fast aller kohlensaure Kalk zersetzt und in milchsauren Kalk umgewandelt ist. Nach 8 bis 10 Tagen ist die anfangs dünnflüssige Mischung zu einem steifen Brei von milchsaurem Kalk erstarrt. Man setzt alsdann diesem Brei 20 Pfund siedendes Wasser und $^1/_2$ Unze Aetzkalk hinzu, und filtrirt die neutral reagirende Salzlösung nach halbstündigem Kochen durch einen Spitzbeutel. Das Filtrat dampft man zur Syrupdicke ein und lässt es dann etwa 4 Tage ruhig stehen, nach welcher Zeit der milchsaure Kalk krystallinisch körnig abgeschieden ist. Das feste Salz wird abgepresst, dann mit $^1/_{10}$ seines Gewichts kalten Wassers durchgerührt, abermals abgepresst und, wenn es noch braun gefärbt sein sollte, die Operation einige Male wiederholt. Man gewinnt so aus 6 Pfund Zucker etwa 7 Pfund von jenem Salz.

Den möglichst gut ausgepressten milchsauren Kalk löst man nun in seinem doppelten Gewichte kochenden Wassers, fügt der Lösung verdünnte Schwefelsäure hinzu (nämlich auf je 1 Pfund des ausgepressten Kalksalzes $3^1/_2$ Unze englische Schwefelsäure, die zuvor mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist), und filtrirt noch heiss durch einen Spitzbeutel vom schwefelsauren Kalk ab. Das Filtrat kocht man $^1/_4$ Stunde lang mit kohlensaurem Zinkoxyd, von dem man auf je 1 Thl. der zuvor verbrauchten Schwefelsäure $1^3/_3$ Thle. anwendet. Längeres Kochen hat die Bildung eines basischen, schwer löslichen Salzes zur Folge. Die heiss filtrirte Salzlösung setzt nach einiger Zeit völlig farbloses milchsaures Zinkoxyd in krystallinischen Krusten ab, welche durch Abwaschen mit kaltem Wasser vollkommen frei von Schwefelsäure erhalten werden können. Die Mutterlauge durch Abdampfen weiter concentrirt, liefert fast bis zuletzt farbloses weisses Zinksalz.

Man gelangt viel schneller zum Ziele und gewinnt direct reines milchsaures Zinkoxyd, wenn man das obige Verfahren dahin abändert, dass man mit Beibehaltung der übrigen Gewichtsverhältnisse von Zucker, Milch, Käse und Wasser, dieses Gemisch statt mit 3 Pfund Schlämmkreide mit 2 Pfd. Zinkoxyd (dem käuflichen Zinkweiss) und etwa noch $^1/_2$ Pfd. kohlensaurem Zinkoxyd vermischt, und dies Gemenge 14 bis 21 Tage lang unter öfterem Umrühren an einen 30° bis 35° C. warmen Ort stellt. Jener Zusatz von kohlensaurem Zinkoxyd hat zum Zweck, die Mischung durch das allmälige Entweichen der Kohlensäure in Bewegung zu erhalten und dadurch die Gährung zu befördern. Sobald diese beendet ist, filtrirt man die zuvor zum Sieden erhitzte Masse durch einen Spitzbeutel ab, dampft die Lösung ein, und stellt sie zur Krystallisation hin. Durch einmaliges Umkrystallisiren des ausgeschiedenen milchsauren Zinkoxyds erhält man dieses Salz rein. Die Mutterlaugen werden nach Verdünnung mit Wasser durch Thierkohle entfärbt und abermals zur Krystallisation eingedampft.

Um aus diesem Zinksalz die Milchsäure darzustellen, löst man es in $7^1/_2$ Thln. kochenden Wassers, und leitet in die heisse Flüssigkeit so lange einen Strom von Schwefelwasserstoff, bis sie erkaltet ist und keine Abscheidung von Schwefelzink mehr wahrgenommen wird. Die vom letzteren abfiltrirte Säurelösung wird zum Sieden erhitzt, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, und dann im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft. Aus 8 Thln. milchsauren Zinkoxyds erhält man so etwa 5 Thle. syrupdicke, vollkommen reine Milchsäure.

Auf ganz ähnliche Weise, nur weniger vortheilhaft, lässt sich die Milchsäure aus dem Milchzucker darstellen.

Theoretisch sehr interessant ist die schon erwähnte, von Strecker entdeckte Bildungsweise der Milchsäure aus Amidopropionsäure. Leitet man in die wässerige Lösung der letzteren einen Strom von salpetriger Säure, so erfolgt nach kurzer Zeit eine lebhafte Entwickelung von Stickstoff (vergl. S. 787). Wenn die Amidopropionsäure zersetzt ist, so besteht das entweichende Gas nur aus Stickoxyd, herrührend von der bekannten Zersetzung, welche die salpetrige Säure durch das Wasser erfährt. Wird dann die erhaltene, stark sauer reagirende Flüssigkeit bei gelinder Wärme eingeengt, und der syrupdicke Rückstand mit Aether geschüttelt, so erhält man nach dem Verdunsten der abgehobenen Aetherschicht die darin gelöste Milchsäure rein und mit allen Eigenschaften der aus dem Zucker gewonnenen Säure.

Eine sichere Reaction zur Erkennung und Nachweisung von Milchsäure ist bislang noch nicht bekannt. Hat man sie in solchen Flüssigkeiten aufzufinden, die zugleich noch andere Stoffe enthalten, so verfährt man am besten nach folgender, von Liebig angegebenen Methode. Man dampft die betreffende Flüssigkeit im Wasserbade ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die erhaltene alkoholische Lösung, versetzt das Zurückbleibende mit einem gleichen Volumen verdünnter

Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure mit 2 Vol. Wasser gemischt) und fügt darauf sogleich das drei- bis vierfache Volumen Alkohol hinzu. Hierdurch werden die vorhandenen schwefelsauren Salze abgeschieden, und die Milchsäure bleibt in Lösung. Diese Lösung wird dann mit so viel Aether vermischt, bis auf neuen Zusatz desselben keine Trübung mehr entsteht, die abgenommene Lösung, nachdem der Alkohol und Aether abdestillirt sind, im Wasserbade bis zur Syrupdicke concentrirt, und der Rückstand aufs Neue mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt, so nämlich, dass man erst $^1/_2$ Vol. Alkohol und dann das fünffache Volumen Aether hinzufügt, wodurch man eine beinahe reine Auflösung von Milchsäure in Aether erhält. Der Aether wird durch Verdunstung entfernt, der Rückstand bis zur stark alkalischen Reaction mit Kalkmilch vermischt und die filtrirte Lösung des milchsauren Kalks an einem warmen Orte sich überlassen, wo sie bald krystallinisch erstarrt. Hieraus lässt sich dann weiter die Säure auf die oben angegebene Weise rein darstellen.

Sehr interessant ist ferner die von Wurtz beobachtete Bildung der Milchsäure aus dem weiter unten zu beschreibenden Propylenoxydhydrat, von welchem er nämlich nachgewiesen hat, dass es sich in Berührung mit Platinschwamm und Platinschwarz bei Zutritt von atmosphärischer Luft grösstentheils in Milchsäure umwandelt:

$$\underbrace{C_6H_6O_2 . 2HO}_{\text{Propylenoxydhydrat}} + 4O + \underbrace{HO . C_6H_5O_5}_{\text{Milchsäure}} + 2HO.$$

Verwandlungen der Milchsäure. Die Milchsäure ist hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens gegen andere Stoffe viel weniger sorgfältig untersucht, als diese interessante Säure es verdient. — Durch Kochen mit Salpetersäure, wie auch durch Behandlung mit Baryum- oder Bleisuperoxyd wird sie in Oxalsäure verwandelt. — Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Milchsäure beim Erwärmen unter Entbindung von reinem Kohlenoxydgas. — Braunstein und Schwefelsäure, die zuvor mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt sind, zerstören die Milchsäure bei gelindem Erhitzen vollständig und entbinden daraus eine reichliche Menge von Kohlenoxyd und Aldehyd. Fügt man diesem Gemisch noch Kochsalz hinzu, so entsteht neben Aldehyd auch noch Chloral nebst einem dritten, von heisser Schwefelsäure zerstörbaren Körper von nicht weiter ermittelter Zusammensetzung.

Durch Gährung, wenn faulende Stoffe, wie Käse, als Ferment dienen, geht die Milchsäure, am besten und vollständigsten, nachdem sie an Kalk oder ähnliche Basen gebunden ist, und bei einer Temperatur von 25° bis 30° C., unter Freiwerden von Kohlensäure und Wasserstoff in Buttersäure (s. d.) über, etwa nach folgender Gleichung:

$$\left[4\, \underbrace{CaO \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right) C_2O_3 \right.}_{\text{milchsaurer Kalk}}\right] + 2HO = 2\,\underbrace{[CaO . (C_6H_7)\, C_2O_3]}_{\text{buttersaurer Kalk}} + 2CaO . C_2O_4 + 3C_2O_4 + 8H.$$

Wie man sieht, ist diese Zersetzung etwas complicirt, und durchläuft vielleicht mehrere Stadien, ehe die Umwandlung der Milchsäure in Buttersäure vollendet ist.

Beim Erhitzen auf 200°C. destillirt das Milchsäurehydrat, wie schon oben erwähnt, wenn das Sieden von einem Platindraht oder einem andern eckigen Körper ausgeht, fast ganz unverändert über. Anders verhält sich die Milchsäure, wenn man sie in einer Retorte anhaltend auf 130° bis 140°C. erhitzt. Es geht dann nämlich anfangs wässerige Milchsäure über, und zuletzt, wenn nichts mehr sich verflüchtigt, wozu längere Zeit gehört, bleibt in der Retorte eine feste, amorphe, braungelbe Masse. Dies ist die

Wasserfreie Milchsäure: $\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)C_2\,O_2$. Obige Bildung erfolgt viel rascher, wenn man das Milchsäurehydrat auf 180° bis 200°C. erhitzt, nur geht dabei ein grösserer Theil des letzteren unverändert über, als im ersten Falle.

Die wasserfreie Milchsäure schmilzt schon unter 100°C. und wird beim Erkalten zuerst zu einer zähen, fadenziehenden Masse, die hernach wieder erstarrt. Sie besitzt einen äusserst bittern Geschmack, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in kochendem Wasser nur wenig löslich; doch geht sie bei längerem Kochen mit Wasser wieder in lösliches Milchsäurehydrat über. Alkohol und Aether lösen sie leicht; aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser wieder in Flocken gefällt, die sich alsbald zu Tropfen vereinigen. Die alkoholische Lösung reagirt nicht sauer.

Wie durch Kochen mit Wasser, so geht das Milchsäureanhydrid auch schon in der Kälte durch längere Berührung mit dem Wasser allmälig wieder in wässerige Milchsäure über. Diese Umwandlung erfolgt sehr schnell durch Behandlung mit wässerigen Alkalien und alkalischen Erden. Kohlensaurer Baryt oder kohlensaurer Kalk bewirken dieselbe selbst beim Kochen nur langsam.

Trocknes Ammoniakgas wird von wasserfreier Milchsäure absorbirt unter Bildung eines Gemenges von milchsaurem Ammoniumoxyd und Lactamid: $\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)C_2\,O_2, H_2\,N$, nämlich:

$$2\left[\underbrace{\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)C_2\,O_2}_{\text{Milchsäureanhydrid}}\right] + 2\,H_3\,N = \underbrace{H_4\,N\,O\,.\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)C_2\,O_3}_{\text{milchsaures Ammoniumoxyd}}$$

$$+ \underbrace{\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)C_2\,O_2, H_2\,N}_{\text{Lactamid.}}$$

In den meisten Lehrbüchern wird dieses Lactamid als lactaminsaures Ammoniumoxyd beschrieben und nach der Formel $H_4NO\,.\,C_{12}H_{11}NO$, zusammengesetzt betrachtet, indem man bislang die Milchsäure für eine

zweibasische Säure hielt, und ihr Atomgewicht doppelt so gross annahm, als oben geschehen ist. Die besonders von Laurent über das Verhalten jener aus wasserfreier Milchsäure und Ammoniak entstehenden Substanz gemachten Beobachtungen unterstützen die Ansicht, dass dieselbe ein Gemenge von milchsaurem Ammoniumoxyd und Lactamid sei, welches letztere nach dem Abdampfen und Erkalten ihrer alkoholischen Auflösung auch krystallinisch sich absetzt, während milchsaures Ammoniumoxyd in Lösung bleibt.

Die wasserfreie Milchsäure lässt sich auf 240° C. erhitzen, ohne verändert zu werden. Bei 250° C. aber beginnt eine neue Zersetzung, die sich bei 260° C. rasch vollendet. Dabei entweicht Kohlenoxydgas, dem nur wenige Volumprocente Kohlensäure beigemengt sind, in den gut abgekühlten Vorlagen verdichtet sich eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit Krystalle absetzt, oder auch ganz zu einem krystallinischen Magma erstarrt, und in der Retorte bleibt zuletzt nur eine geringe Menge stark glänzender Kohle zurück. Die in die Vorlagen übergegangene Flüssigkeit enthält Aldehyd, welches sich durch Erwärmen derselben im Wasserbade auf 100° C. abdestilliren lässt, ausserdem Milchsäurehydrat, welches beim Zusammenbringen mit wenig Wasser gelöst wird, und Lactid: $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\O\end{matrix}\right.\right) C_2\,O_2$, nebst etwas Citraconsäure, die sich bei dieser Behandlung mit Wasser als klares, gelblich gefärbtes Oel abscheiden, welches bei längerer Berührung und besonders leicht beim Kochen mit Wasser auch verschwindet unter Regeneration von Milchsäure.

Bei obiger Zersetzung des Milchsäureanhydrids bilden sich wahrscheinlich aus 2 At. desselben zunächst 1 At. Milchsäurehydrat und 1 At. Lactid, nämlich:

$$2\underbrace{\left[\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3\right]}_{\text{Milchsäureanhydrid}} = \underbrace{HO.\left(C\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2\,O_3}_{\text{Milchsäurehydrat}} + \underbrace{\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\O\end{matrix}\right.\right)C_2\,O_2}_{\text{Lactid,}}$$

welches letztere dann gleich weiter theilweise eine secundäre Umwandlung in Aldehyd und Kohlenoxyd erfährt, deren Bestandtheile es enthält. Dieses dem Glycolid homologe und sehr ähnliche Lactid soll weiter unten beschrieben werden.

Milchsaure Salze. Die Milchsäure ist eine starke Säure und treibt sogar, wie schon erwähnt, die Salzsäure aus den meisten Chlormetallen aus. Sie ist eine einbasische, und nicht, wie man früher glaubte, eine zweibasische Säure. Die Zusammensetzung ihrer neutralen Metalloxydsalze wird durch die allgemeine Formel: $MO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right) C_2\,O_3$ ausgedrückt. Eben so wenig begründet ist die neuerdings von Wurtz ausgesprochene Ansicht, dass das Milchsäurehydrat von der empirischen Zusammensetzung: $C_6H_6O_6$ zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome

enthalte, dass sie also eine zweibasische Säure sei, in deren neutralen Salzen dann das Lactid: $C_6H_4O_4$, oder eine gleich zusammengesetzte Verbindung als wasserfreie Säure anzunehmen sein würde.

Die milchsauren Salze sind in kaltem Wasser und kaltem Alkohol grösstentheils schwer, in heissem Wasser dagegen sämmtlich leicht löslich. Von siedendem Alkohol werden nur wenige leicht und in grosser Menge gelöst. Während die Milchsäure selbst von Aether leicht gelöst wird, sind die milchsauren Salze darin absolut unlöslich. Die meisten Salze krystallisiren leicht, doch liefern nur wenige derselben wohl ausgebildete, bestimmbare Krystalle. Ihre Lösungen effloresciren sehr stark. — Diejenigen Salze, welche krystallisiren, sind luftbeständig, verlieren jedoch sämmtlich, mit Ausnahme der Nickelverbindung, ihr Krystallwasser vollständig im Vacuum oder beim Erhitzen auf 100° C., die meisten vertragen eine Temperatur von 150° bis 170° C., das Zinksalz sogar 210° C. ohne zersetzt zu werden.

Die Milchsäure giebt vorzugsweise neutrale Salze, die sich unter einander zu Doppelsalzen leicht vereinigen. Saure und basische Verbindungen existiren ebenfalls, doch haben dieselben eine untergeordnete Bedeutung.

Milchsaures Kali, Natron und Ammoniumoxyd, durch Neutralisation der Säure mit den kohlensauren Basen erhalten, sind äusserst leicht lösliche, nicht krystallisirbare Salze.

Milchsaurer Baryt. Das neutrale Salz erhält man durch Digeriren von wässeriger Milchsäure mit überschüssigem kohlensauren Baryt. Die neutrale Lösung trocknet beim Verdampfen zu einer gummiartigen Masse ein, die nicht krystallisirt erhalten werden kann. Er ist in gewöhnlichem warmen Alkohol leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich.

Der saure milchsaure Baryt: $BaO . C_6H_5O_5 + HO . C_6H_5O_5$ entsteht, wenn man das neutrale Salz mit eben so viel Milchsäure versetzt, als schon darin vorhanden ist. Es setzt sich beim Verdunsten der Lösung als krystallisirtes, äusserst festes, stark sauer reagirendes Salz ab; man reinigt es durch Waschen mit gewöhnlichem Alkohol, worin es wenig löslich ist. Die Krystalle sind luftbeständig und halten sich auch im Vacuum über Schwefelsäure unverändert. Sie lösen sich ziemlich leicht in Wasser.

Milchsaurer Strontian: $SrO . C_6H_5O_5 + 3 HO$, wie das Barytsalz erhalten, ist dem folgenden Salze sehr ähnlich.

Milchsaurer Kalk: $CaO . C_6H_5O_5 + 5 HO$. Man erhält dieses Salz unmittelbar durch Gährung des Zuckers bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk, wie S. 791 angegeben, oder direct durch Kochen von wässeriger Milchsäure mit überschüssigem kohlensauren Kalk. Es schiesst aus der wässerigen concentrirten Lösung in harten Körnern an, die aus

concentrisch strahlig gruppirten Krystallen bestehen und dem Sago ähnlich sind. Es reagirt vollkommen neutral. Bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung efflorescirt es ausserordentlich stark, und die Wandungen der Gefässe bedecken sich mit blumenkohlähnlichen dendritischen Massen. Das Salz löst sich in jedem Verhältnisse in kochendem Wasser und siedendem gewöhnlichen Alkohol, bedarf aber 9,5 Thle. kaltes Wasser zu seiner Lösung. In kaltem Weingeist ist es vollkommen unlöslich. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten als Krystallbrei ab, und zwar mit demselben Gehalt an Krystallwasser, wie das aus Wasser krystallisirte Salz. Es ist luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure, wie im Vacuum, sein Krystallwasser leicht. Das lufttrockne Salz wird beim Erhitzen auf 80° C. weich, und schmilzt bei 100° C. in seinem Krystallwasser. Diese geschmolzene Masse ist durch längeres Trocknen im Wasserbade schwierig vollkommen zu entwässern, leicht jedoch gelangt man zum Ziel, wenn man es anfangs einer Temperatur von 70° bis höchstens 80° C. aussetzt, wo ein grosser Theil des Krystallwassers fortgeht, und dann erst stärker erhitzt. Es verträgt eine Temperatur von 180° C., ohne Zersetzung zu erleiden.

Saurer milchsaurer Kalk: $CaO . C_6H_5O_5 + HO . C_6H_5O_5 + 2 HO$. Versetzt man das neutrale Salz mit eben so viel Milchsäure, als dasselbe bereits enthält, so scheidet sich bei gehöriger Concentration der Flüssigkeit zuerst neutrales Salz ab. Später, nach dem Abdampfen der von jenen getrennten Flüssigkeit zur Syrupconsistenz, erhält man das saure Salz in concentrisch faserigen, dem Wawellit ähnlichen Krystallmassen, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden, worauf man sie zur Entfernung der noch beigemengten freien Milchsäure auf dem Filter sorgfältig mit Aether abwäscht. So gereinigt, stellt es ein zart anzufühlendes, in der Wärme stark glänzendes, luftbeständiges Krystallaggregat dar, welches bei 80° C. 2 At. Krystallwasser verliert, über 80° C. aber anfängt zersetzt zu werden. Wie es scheint, ist zu seiner Bildung ein Ueberschuss von freier Milchsäure erforderlich, und man verfährt daher bei seiner Darstellung wohl besser so, dass man das neutrale Salz von vornherein mit einem Ueberschuss von freier Milchsäure versetzt.

Der neutrale milchsaure Kalk bildet mit anderen Salzen Doppelsalze, von denen folgende genauer bekannt sind:

Milchsaurer Kalk mit milchsaurem Kali: $CaO . C_6H_5O_5 + KO . C_6H_5O_5$. Wenn man eine wässerige Lösung von neutralem milchsauren Kalk in zwei gleiche Theile theilt, aus der einen Hälfte dann den Kalk genau mit kohlensaurem Kali ausfällt, die abfiltrirte Lösung des so erhaltenen Kalisalzes mit jener andern Hälfte des Kalksalzes vermischt und die klare Flüssigkeit im Wasserbade eindampft, so gewinnt man einen Syrup, der sich nach fortgesetztem Erwärmen allmälig in eine Masse durchsichtiger körniger Krystalle verwandelt von obiger Zusammensetzung. Sie lösen sich in kaltem Wasser langsam, leicht in

heissem. Beim Erkalten dieser wässerigen Lösung krystallisirt bei passender Verdünnung milchsaurer Kalk aus.

Milchsaurer Kalk mit milchsaurem Natron: $CaO . C_6H_5O_5 + NaO . C_6H_5O_5 + 2 HO$. Wird wie die vorige Verbindung dargestellt, und krystallisirt aus der concentrirten Lösung beim Erkalten in farblosen durchsichtigen harten Körnern, die beim Erhitzen auf 100° C. unter Verlust von Wasser undurchsichtig werden und in höherer Temperatur schmelzen.

Milchsaurer Kalk mit Chlorcalcium: $CaO . C_6H_5O_5 + CaCl + 6HO$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von milchsaurem Kalk mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium versetzt und stark eindampft. Es scheidet sich dann in wohl charakterisirten, prismatischen, dem Kalksalz nicht entfernt ähnlich sehenden, luftbeständigen Krystallen aus. Man befreit sie vom überschüssigen anhängenden Chlorcalcium dadurch, dass man sie auf Fliesspapier ausbreitet, und dann noch mit gewöhnlichem kalten Alkohol abwäscht, worin sie ziemlich schwer löslich sind. Sie lösen sich dagegen sehr leicht in Wasser und gewöhnlichem kochenden Weingeist, lassen sich jedoch aus Wasser nicht mit unveränderter Zusammensetzung umkrystallisiren. Das Salz verliert bei 110° C. 5 At. Krystallwasser. Auch in so entwässertem Zustande ist es nicht zerfliesslich.

Milchsaure Magnesia: $MgO . C_6H_5O_5 + 3HO$, erhält man durch Kochen von kohlensaurer Magnesia mit Milchsäurelösung oder durch Zersetzung von milchsaurem Baryt mit schwefelsaurer Magnesia. Es bildet beim Erkalten der heiss filtrirten, völlig neutral reagirenden Lösung Krystallkrusten, die mit kleinen, stark glänzenden Prismen erfüllt sind. Es ist in Alkohol, auch heissem, unlöslich, und auch in Wasser ziemlich schwer löslich. Es bedarf von kochendem Wasser 6 Theile, von kaltem 28 Theile zur Lösung. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° C. sein Krystallwasser. — Wird die wässerige Lösung im Wasserbade ganz zur Trockne verdampft, so bleibt die wasserfreie Verbindung als prächtig atlasglänzende, silberweisse Masse zurück, die besonders im Sonnenlichte herrlich glänzt.

Milchsaure Thonerde. Thonerdehydrat ist fast unlöslich in Milchsäure. Durch Zersetzen des milchsauren Baryts mittelst schwefelsaurer Thonerde gewinnt man zwar eine Thonerde enthaltende Lösung, aus der aber eine bestimmte Verbindung nicht zu erhalten ist.

Das Chromoxydsalz krystallisirt ebenfalls nicht aus der durch Digeriren von Chromoxydhydrat mit Milchsäure erhaltenen Lösung.

Milchsaures Eisenoxydul: $FeO . C_6H_5O_5 + 3HO$. Zur Darstellung dieses Salzes, welches in der Medicin Anwendung findet, sind verschiedene Vorschriften gegeben. Man versetzt irgend ein milchsaures Salz kochend mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Eine Lösung von 100 Thln. milchsaurem Kalk in 500 Thln. kochenden Wassers wird mit 62 Theilen Eisenvitriol, in 500 Thln. Wasser gelöst, nebst etwas freier Milchsäure

versetzt und in einem Kolben im Wasserbade unter Schütteln erhitzt, darauf schnell vom niedergefallenen Gyps abfiltrirt und die Lösung mit etwas Eisendraht rasch auf die Hälfte eingedampft. Diese noch heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von milchsaurem Eisenoxydul ab, die mit Weingeist gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Aus der Mutterlauge lässt sich durch weiteres Abdampfen und Krystallisation noch mehr davon gewinnen. — Wendet man statt des Kalksalzes die wässerige Lösung des Barytsalzes an, von welchem am besten ein kleiner Ueberschuss zu nehmen ist, so kann man aus dem vom schwefelsauren Baryt getrennten heissen Filtrat nach dem Erkalten das milchsaure Eisenoxydul durch Weingeist ausfällen. Der in Ueberschuss angewandte, in Alkohol leicht lösliche milchsaure Baryt bleibt dann in Lösung. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Weingeist abgewaschen und getrocknet.

Eine andere Methode der Darstellung des milchsauren Eisenoxyduls besteht darin, dass man Eisenfeile in heisser wässeriger Milchsäure auflöst, was unter Wasserstoffgasentwickelung geschieht, und heiss filtrirt. Beim Erkalten setzt es sich dann in weissen Nadeln ab.

Nach Wöhler erhält man das Salz vortheilhaft unmittelbar aus dem Milchzucker bei Anwesenheit von Eisen während der eingeleiteten Milchsäuregährung. Man vertheilt zu diesem Zwecke 1 Unze Milchzucker und 1 Unze sehr feiner Eisenfeile in 2 Pfund saurer Milch, und digerirt das Ganze unter häufigem Umschütteln mehrere Tage bei einer Temperatur von 30° bis 40° C. Das Eisen löst sich während dem unter schwacher Wasserstoffentwickelung in der erzeugten Milchsäure auf. Sobald man bemerkt, dass der Milchzucker aufgelöst und in Milchsäure umgewandelt ist, giebt man davon eine neue Portion hinzu; und wenn endlich so viel milchsaures Eisenoxydul erzeugt ist, dass es als weisses Krystallpulver sich abzusetzen beginnt, so erhitzt man die ganze Masse zum Sieden und filtrirt heiss in ein verschliessbares Gefäss. Beim Erkalten setzt sich das milchsaure Salz in grünlich weissen, aus kleinen Prismen zusammengesetzten Krystallkrusten ab. Wenn nach mehreren Tagen diese Abscheidung beendet ist, giesst man die Flüssigkeit ab, zerbricht die Krystallkrusten, wäscht sie ein paar Mal mit kaltem Wasser ab, bringt sie dann auf zusammengelegtes Fliesspapier und lässt sie in gelinder Wärme möglichst rasch trocknen. Das so bereitete milchsaure Eisenoxydul ist für pharmaceutische Zwecke hinreichend rein. Durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser lässt es sich leicht vollkommen rein erhalten. Es lohnt nicht der Mühe und gelingt nur unvollkommen, durch Abdampfen jener Mutterlauge das übrige noch darin aufgelöste Salz zu gewinnen.

Das milchsaure Eisenoxydul ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in den heissen Flüssigkeiten.

Es bedarf von kaltem Wasser (von 10° C.) 48 Thle., von heissem Wasser 12 Thle. zur Lösung (Wittstein). Aus reinem Wasser kry-

stallisirt es in ziemlich grossen, hellgelben Nadeln, aus der mit Weingeist vermischten wässerigen Lösung setzt es sich in feinen weissen, nach dem Trocknen dicht verfilzten, seideglänzenden Nädelchen ab. Seine Lösungen reagiren stark sauer, färben sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff bald dunkelbraun, ohne jedoch ein basisches Eisenoxydsalz abzusetzen. Das trockne Salz ist luftbeständig, und verliert beim Trocknen über Schwefelsäure nichts an Gewicht. Bei 50° bis 60° C. färbt es sich unter gleichzeitigem Verlust von Wasser braun, wird zuletzt beinahe schwarz, und ist dann zum grössten Theile in leicht lösliches Eisenoxydsalz übergegangen. Bei 120° C. erfolgt weitere Zersetzung, die sich durch Ausgabe eines empyreumatischen Geruchs zu erkennen giebt. Das lufttrockne Salz verliert im Vacuum über Schwefelsäure alles Krystallwasser.

Das milchsaure Eisenoxyd erhält man durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Milchsäure als dunkelgelbe Flüssigkeit, die beim Verdunsten das gelöste Salz als dunkelgelbe amorphe Masse hinterlässt.

Milchsaures Manganoxydul: $MnO . C_6H_5O_5 + 3HO$, scheidet sich aus der durch Kochen von wässeriger Milchsäure mit kohlensaurem Manganoxydul erhaltenen Lösung bei freiwilliger Verdunstung in schönen grossen wohl ausgebildeten, stark glänzenden Krystallen ab, die bald farblos, bald amethystfarben sind. Die Lösung reagirt neutral, beim Eindampfen derselben setzt es sich in Krystallkrusten ab. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, welcher es aus der wässerigen Lösung niederschlägt. Das durch Alkohol gefällte Salz ist äusserlich ganz unähnlich der beim Verdunsten der reinen wässerigen Lösung erhaltenen Verbindung, hat übrigens gleiche Zusammensetzung wie dieses. Das Salz ist vollkommen luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure gegen 9 Proc. Wasser, die ganze Menge des Krystallwassers erst bei 100° C.

Milchsaures Uranyloxyd: $(U_2O_2) O . C_6H_5O_5$. Das durch Erhitzen von salpetersaurem Uranyloxyd und Auslaugen mit kochendem Wasser erhaltene Uranyloxyd löst sich leicht in wässeriger Milchsäure. Wird die gelbe Salzlösung zur Syrupconsistenz eingedampft, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in hellgelben Krystallkrusten ab. Es ist leicht in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Die Lösung reagirt sauer, ihre gelbe Farbe geht, wenn man sie dem Sonnenlichte aussetzt, zuerst in Grün über, und hernach schlägt sich ein braunes, keine Milchsäure enthaltendes Uranoxyd nieder.

Milchsaures Zinkoxyd: $ZnO . C_6H_5O_5 + 3HO$, wird durch Kochen von wässeriger Milchsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd dargestellt (vergl. S. 792). Es scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung in krystallinischen Krusten, aus verdünnterer Lösung in feinen, spiessigen, eng zusammenhängenden Krystallen ab. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bedarf davon 58 Theile, von kochendem Wasser

nur 6 Thle. In Alkohol, sowohl heissem wie kaltem, ist es beinahe unlöslich. Die Lösungen reagiren neutral. Es verliert sein Krystallwasser leicht im Vacuum über Schwefelsäure, wie auch beim Erhitzen auf 100° C. Das trockne Salz lässt sich auf 210° C. erhitzen, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Aus der heissen wässerigen Lösung wird das Zink durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig gefällt.

Ein Doppelsalz von milchsaurem Zinkoxyd mit milchsaurem Natron: $ZnO . C_6H_5O_5 + NaO . C_6H_5O_5$, entsteht, wenn man aus einer heissen Auflösung von milchsaurem Zinkoxyd das Zinkoxyd theilweise durch kohlensaures Natron fällt, und die abfiltrirte Lösung im Wasserbade eindampft. Der syrupartige Rückstand erstarrt dann beim Erkalten grösstentheils zu einer etwas weichen krystallinischen Masse, die, zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet, obige Zusammensetzung hat. Aus der wässerigen Lösung des Doppelsalzes krystallisirt bei mässiger Verdünnung milchsaures Zinkoxyd heraus. (Strecker.) — Auf gleiche Weise hat Strecker ein Kalidoppelsalz von ähnlichen Eigenschaften erhalten.

Milchsaures Kobaltoxydul: $CaO . C_6H_5O_5 + 3 HO$, durch Kochen von Kobaltoxydulhydrat mit Milchsäure erhalten, scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung in pfirsichblüthrothen Kryställchen oder beim Eindampfen in krystallinischen Krusten ab. Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, ziemlich löslich in kochendem Wasser, ganz unlöslich in Alkohol, der es aus der wässerigen Lösung in Gestalt eines später krystallinisch werdenden Breies niederschlägt. Die Lösung reagirt schwach sauer. Es ist luftbeständig und verliert nicht über Schwefelsäure, aber im Vacuum sein Krystallwasser.

Milchsaures Nickeloxydul: $NiO . C_6H_5O_5 + 3 HO$. Seine Darstellung und Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie beim vorigen Salz. Es schiesst aus der heissen wässerigen Lösung in apfelgrünen, büschelförmig gruppirten Nadeln an. Die Lösung reagirt schwach sauer. Es ist luftbeständig, verliert aber schon über Schwefelsäure eine beträchtliche Menge Wasser. Bei 100° C. verliert es 2 At. Krystallwasser, das dritte Atom erst bei 130° C.

Milchsaures Bleioxyd ist nicht krystallisirt, überhaupt, wie es scheint, nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Durch Kochen von Milchsäure mit kohlensaurem Bleioxyd erhält man eine neutrale Flüssigkeit, die an der Luft Kohlensäure anzieht und kohlensaures Bleioxyd ausscheidet, dann schwach sauer reagirt. Sie trocknet über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse ein, die auch in gewöhnlichem Alkohol leicht löslich, aber daraus ebenfalls nicht zu krystallisiren ist. Absoluter Alkohol löst in der Kälte gar nichts, beim Kochen nur eine geringe Menge, die sich beim Erkalten als eine weisse zähe, fadige Masse vollständig ausscheidet. Aether löst keine Spur davon.

Milchsaures Kupferoxyd: $CuO \,.\, C_6H_5O_5 + 2\,HO$, lässt sich durch Zusatz von milchsaurem Baryt zu schwefelsaurem Kupferoxyd oder durch Kochen von freier Milchsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhalten. Wendet man von letzterem einen Ueberschuss an, so entsteht neben dem löslichen neutralen noch schwer lösliches basisches Salz, von dem man ersteres leicht durch Umkrystallisiren oder auch durch Zusatz von etwas Milchsäure trennen kann. Es schiesst aus der wässerigen Lösung in grossen, wohlausgebildeten Krystallen an, deren blaue Farbe alle Nüancen bis Grün durchlaufen kann. Uebrigens gelingt es nicht, das grüne Salz durch Umkrystallisiren in die blaue Modification überzuführen. Die Krystalle selbst sind tafelförmige Prismen, ähnlich denen des Gyps. Auch durch Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung lässt sich das neutrale Kupfersalz krystallinisch abscheiden. Bei gleicher Zusammensetzung zeigt die so abgeschiedene Verbindung eine viel hellere, beinahe himmelblaue Farbe und Atlasglanz.

Das milchsaure Kupferoxyd reagirt stark sauer; löst sich in 6 Thln. kaltem und 2,2 Thln. kochendem Wasser, sowie in 115 Thln. kaltem und 26 Thln. siedendem Alkohol. Es verliert sein Krystallwasser schon über Schwefelsäure, sehr rasch bei 100° C. Noch stärker erhitzt, erleidet es erst gegen 200° C. eine Zersetzung. Zwischen 200° und 210° C. giebt es Kohlensäure aus, und Aldehyd mit etwas wasserhaltiger Milchsäure geht in die kalt gehaltene Vorlage über. Gleichzeitig entsteht wasserfreie Milchsäure, die in der Retorte nebst metallischem Kupfer zurückbleibt, dann aber bei gesteigerter Temperatur zwischen 250° und 260° C. auch übergeht. Engelhardt empfiehlt dies Verhalten als vortheilhafte Darstellungsmethode für das Aldehyd. Uebrigens werden in dieser Weise nur die milchsauren Salze mit schwacher Basis zerlegt. Die mit starker Basis geben beim Erhitzen kein Aldehyd. Offenbar wird die Aldehydbildung durch die oxydirende Mitwirkung des dabei zu Metall reducirten Kupferoxyds wesentlich unterstützt.

Wie zuvor erwähnt, bildet sich beim Kochen von Milchsäure mit überschüssigem kohlensaurem Kupferoxyd ein basisches Salz oder vielmehr zwei schwer von einander zu trennende basische Salze, die sowohl in kaltem wie auch in heissem Wasser äusserst schwer löslich sind, und sich bei jener Darstellung aus der heissen Lösung als hellblaues Salz breiartig abscheiden. In diesem hellbraunen Brei liegen dunklere, grössere und kleinere compacte, körnige Massen zerstreut, die als specifisch schwerer von der leichteren hellen Substanz durch Schlemmen getrennt werden können. Dieses schwerere körnige Salz fanden Engelhardt und Maddrell nach der Formel: $2\,CuO \,.\, C_6H_5O_5$ zusammengesetzt. Beide enthalten Wasser, welches sie schon über Schwefelsäure verlieren.

Milchsaures Cadmiumoxyd: $CdO \,.\, C_6H_5O_5$, krystallisirt aus der Auflösung von kohlensaurem Cadmiumoxyd in Milchsäure in kleinen farblosen Nadeln, die sich in 10 Thln. kaltem und 8 Thln. kochendem

Wasser lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. Die Lösung reagirt neutral.

Milchsaures Wismuthoxyd: $BiO_3 . 2 C_6H_5O_5$. Kohlensaures Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat lösen sich nur in geringer Menge in Milchsäure auf. Nach dem Eindampfen der stark sauren Flüssigkeit zur Syrupconsistenz scheidet sich dann jenes Salz in kleinen Krystallblättchen ab. Wird die überschüssige Milchsäure erst durch Weingeist, und hernach der Rest durch Aether entfernt, so bleibt das Salz in zarten, mikroskopisch kleinen Nadeln zurück. — Dieselbe Verbindung hat Engelhardt auch durch Vermischen concentrirter Lösungen von möglichst mit Wismuthoxyd gesättigtem salpetersaurem Wismuthoxyd und milchsaurem Natron erhalten, von denen letzteres nur in geringem Ueberschuss vorhanden sein darf. Man erhält dann einen aus Salpeter und milchsaurem Wismuthoxyd bestehenden Krystallbrei, den man in möglichst wenig Wasser löst. Beim ruhigen Stehen scheidet sich dann aus dieser Lösung das milchsaure Wismuthoxyd in krystallinischen Krusten ab. Aus dieser Mutterlauge kann man durch Zusatz von Weingeist, bis sie milchig wird, nach längerem Stehen noch mehr davon erhalten.

Brüning hat das durch Auflösen von Wismuthoxydhydrat in Milchsäure erhaltene Salz analysirt, und aus dem gefundenen Procentgehalt die Formel: $BiO_3 . C_{12}H_9O_9$ abgeleitet. Abgesehen davon, dass die gefundenen Zahlen mit den nach dieser Formel berechneten nicht einmal gut übereinstimmen, und dass namentlich auch weniger Wasserstoff gefunden ist, als die Formel verlangt, so eignet sich wohl kein Salz weniger, als das Wismuthsalz, welches schon wegen der grossen Neigung des Wismuthoxyds, basische Salze zu geben, schwer ganz rein darzustellen ist, dazu, über das Atomgewicht und die Zusammensetzung der Milchsäure Aufschluss zu geben. Dasselbe gilt von dem Zinnoxydulsalz.

Ein basisches milchsaures Wismuthoxyd: $BiO_3 . C_6H_5O_5$, entsteht, wenn man in eine mässig verdünnte Lösung von milchsaurem Natron salpetersaures Wismuthoxyd tropft, doch so, dass ersteres immer im Ueberschuss bleibt, und dann längere Zeit kocht, wobei es sich als reichlicher pulveriger Niederschlag abscheidet, der mit Wasser ausgewaschen wird. Es ist weder in kaltem noch in kochendem Wasser löslich, und wird auch nicht davon zersetzt.

Milchsaures Zinnoxydul: Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt. Das basische Salz: $2 SnO . C_6H_5O_5$, fällt beim Vermischen einer sauren Auflösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron als weisses krystallinisches Pulver nieder, welches durch Auswaschen mit Wasser gereinigt wird. Es ist in kaltem Wasser, wie in Alkohol unlöslich. Kochendem Wasser ertheilt es eine stark saure Reaction, doch geht dabei nur sehr wenig Zinnoxydul in Lösung über. Salzsäure löst es leicht, Essigsäure erst nach längerem Kochen.

Milchsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O . C_6H_5O_5 + 2 HO$. Eine warme, höchst concentrirte Lösung von milchsaurem Natron giebt

beim Vermischen mit etwa dem doppelten Volumen einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul eine anfangs farblose Flüssigkeit, die bald darauf schön rosenroth oder carminroth wird und dabei zugleich etwas metallisches Quecksilber absetzt. Aus der davon abfiltrirten Salzlösung scheidet sich dann das milchsaure Quecksilberoxydul in prächtig rothen, rosettenartig gruppirten kleinen Krystallen ab. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, von kochendem wird es zersetzt unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von Oxydsalz. In kaltem Alkohol ist es unlöslich; auch kochender Alkohol nimmt nur wenig davon auf, und zersetzt es unter Abscheidung eines weissen schweren Pulvers. Beim Erhitzen auf 100° C. färbt es sich dunkel, jedoch ohne zersetzt zu werden, und ohne sein Krystallwasser zu verlieren.

Milchsaures Quecksilberoxyd. Das neutrale Salz ist unbekannt. Die basische Verbindung: $2\,HgO \cdot C_6H_5O_5$, entsteht durch Kochen von Quecksilberoxyd mit verdünnter Milchsäure bis zur Sättigung derselben. Aus der zur Syrupconsistenz abgedampften Lösung krystallisiren zwei Salze heraus, von denen das eine, in geringer Menge vorhandene, gelb und in Wasser unlöslich, das andere farblos und leicht löslich ist. Letzteres wird durch Behandlung mit kochendem Wasser ausgezogen, und krystallisirt dann beim Verdunsten der klar abfiltrirten Flüssigkeit in stark glänzenden feinen Prismen, die gewöhnlich concentrisch gruppirt sind. Die Lösung zeichnet sich durch grosse Neigung zum Effloresciren aus. Das Salz ist in Weingeist schwer löslich.

Milchsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_6H_5O_5 + 2\,HO$. Durch Kochen von kohlensaurem Silberoxyd mit wässeriger Milchsäure entsteht eine farblose, völlig neutrale Lösung, aus welcher jenes Salz beim Erkalten in seideglänzenden, gewöhnlich warzenförmig gruppirten kleinen Nadeln krystallisirt. Es schwärzt sich leicht am Licht, besonders bei erhöhter Temperatur, ist in warmem Alkohol leicht löslich, in kaltem beinahe unlöslich, so dass die heiss bereitete alkoholische Lösung beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma wird. Bei anhaltendem Kochen nehmen die Lösungen eine blaue Farbe an, und nach und nach scheiden sich braune Flocken aus. Das lufttrockne Salz verliert im Vacuum oder bei 80° C. sein Krystallwasser; bei 100° C. schmilzt es und wird zersetzt.

Milchsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_6H_5O_5$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, hat 1,08 specif. Gewicht, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, siedet zwischen 150° und 160° C. Es ist mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, erfährt aber durch das Wasser sogleich eine Zersetzung in Alkohol und Milchsäure, welche der Lösung eine saure Reaction ertheilt.

Man erhält das milchsaure Aethyloxyd nach Strecker durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. trocknem milchsaurem Kali und 1,4 Thln. ätherschwefelsaurem Kali in einer Retorte, die im Oelbade

erhitzt wird. Bei 150° C. wird die Masse halbflüssig und die daraus entweichenden Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zu einer fast farblosen Flüssigkeit, dem rohen Milchsäureäther. Bei 180° C. ist die Zersetzung beendet. — Das Destillat, welches einen unangenehmen, fremdartigen Geruch besitzt, wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, wovon es unter Erwärmung eine reichliche Menge auflöst. Nach kurzer Zeit erstarrt dann die Masse zu einem Haufwerk durchsichtiger, farbloser Krystallkörner. Diese Krystalle sind eine chemische Verbindung von Chlorcalcium mit Milchsäureäther, und nach der Formel: $2(C_4H_5O.H_5O_5) + CaCl$ zusammengesetzt. Sie schmelzen beim Erwärmen und geben milchsaures Aethyloxyd aus, welches mit Hinterlassung des Chlorcalciums überdestillirt. Auf diese Weise gelingt es, die Verbindung von ziemlicher Reinheit und frei von jenem unangenehmen Geruch zu erhalten.

Es verdient Beachtung, dass der Milchsäureäther bei der Zerlegung, welche er durch Wasser erfährt, keine der Aetherschwefelsäure entsprechende Aethermilchsäure erzeugt, was voraussichtlich geschehen würde, wenn die Milchsäure eine zweibasische Säure mit noch einmal so hohem Atomgewicht wäre.

Durch Einleiten von Ammoniak in eine Mischung des Milchsäureäthers mit absolutem Alkohol erfährt derselbe eine Zersetzung, wobei Lactamid (s. d.) entsteht, welches hernach beim Verdunsten der Lösung auskrystallisirt.

Fleischmilchsäure, Paramilchsäure. Es wurde schon oben erwähnt, dass Milchsäure im Muskelfleisch enthalten ist. Wie dieselbe aus der durch Auspressen des feingehackten und mit Wasser angerührten Muskelfleisches erhaltenen Fleischflüssigkeit, nach voraufgegangener Abscheidung des Kreatins und der Inosinsäure, rein darzustellen ist, wird später bei Beschreibung dieser Körper ausführlicher angegeben werden. Liebig, dem wir die genauere Kentnniss derselben verdanken, hat zuerst bemerkt, dass die aus der Fleischflüssigkeit bereitete Milchsäure, die sogenannte Fleischmilchsäure, in mehreren Punkten in bemerkenswerther Weise von der durch Gährung des Zuckers entstandenen gewöhnlichen Milchsäure abweiche. Diese Wahrnehmung haben Engelhardt und Heintz bestätigt, doch ist die Ursache jener Verschiedenheiten bis jetzt noch nicht ermittelt. Hierbei verdient der Umstand ganz besondere Erwähnung, dass die gewöhnliche und die Fleisch-Milchsäure im Hydratzustande durchaus gleiche Eigenschaften haben, und dass nur einige Salze sich constant verschieden zeigen, namentlich hinsichtlich ihres Gehalts an Krystallwasser und ihrer Löslichkeitsverhältnisse. Diese Abweichungen sind besonders bei folgenden Salzen beobachtet.

Die Kalksalze der beiden Milchsäuren stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften überein, aber der fleischmilchsaure Kalk krystallisirt aus wässeriger Lösung stets mit 4 At. Krystallwasser, während das Salz der gewöhnlichen Milchsäure immer 5 At. Wasser enthält. Es ist

hierbei noch ganz besonders bemerkenswerth, dass beide aus alkoholischer Lösung mit 5 At. Wasser krystallisiren; wenn man aber den mit 5 Wasseratomen verbundenen fleischmilchsauren Kalk aus Wasser umkrystallisirt, so bindet er wieder nur 4 At. Krystallwasser.

Beide Salze stimmen darin überein, dass sie von kochendem Wasser und heissem Alkohol in jedem Verhältnisse gelöst werden, aber der fleischmilchsaure Kalk bedarf 12,4 Thle. kaltes Wasser zur Lösung, während das Kalksalz der anderen Milchsäure davon nur 9,5 Thle. erfordert.

Das Magnesiasalz der Fleischmilchsäure ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als das andere, und zeigt sich auch in seiner äusseren Beschaffenheit von diesem sehr verschieden. Ferner krystallisirt es mit 4 Atomen, die gewöhnliche milchsaure Magnesia nur mit 3 Atomen Wasser.

Das Zinksalz der Fleischmilchsäure unterscheidet sich in ganz vorzüglichem Grade von dem der normalen Milchsäure durch seine bedeutend grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Es löst sich nämlich in 5,7 Thln. kaltem und 2,88 Thln. kochendem Wasser, während das andere milchsaure Zinkoxyd 58 Thle. kaltes und 6 Thle. siedendes Wasser zur Lösung bedarf. Ferner löst sich jenes in 2,23 Thln. kaltem und in eben so viel heissem Alkohol, und dieses ist in Alkohol beinahe unlöslich.

Ausserdem enthält das fleischmilchsaure Zinkoxyd stets zwei, das gewöhnliche milchsaure Salz stets drei Atome Krystallwasser, und während dieses sein Krystallwasser bei 100° C. leicht und in kürzester Zeit verliert, muss jenes viele Stunden lang auf 100° C. erhitzt werden, ehe es ein constantes Gewicht zeigt. Letzteres zersetzt sich schon bei 150° C., wogegen ersteres eine Temperatur von 210° C. verträgt ohne verändert zu werden. — Endlich unterscheiden sich die beiden Zinksalze auch schon durch ihr Aussehen. Das fleischmilchsaure Zinkoxyd setzt sich aus der erkalteten Lösung in matten, nicht bestimmt gruppirten, äusserst dünnen Nadeln ab, welche Aggregate schon bei Berührung des Gefässes zu einem Krystallbrei zerfallen; das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure bildet stark glänzende Krystallkrusten, zuweilen auch ein verworrenes Aggregat grösserer nadelförmiger Krystalle.

Das Nickelsalz der Fleischmilchsäure verliert seine 3 At. Krystallwasser schon bei 100° C., das der gewöhnlichen Milchsäure giebt ihr drittes Wasseratom erst bei 140° C. aus.

Das Kupfersalz der Fleischmilchsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, harten, matten, himmelblauen Wärzchen, das der anderen Milchsäure in ziemlich grossen, wohlausgebildeten, stark glänzenden, viel dunkler blau oder grünlich aussehenden Krystallen. Jenes löst sich in 1,95 Thln. kaltem und 2,24 Thln. kochendem Wasser und ziemlich leicht in Alkohol, dieses erfordert zur Lösung 6 Thle. kaltes und 2,2 Thle. kochendes Wasser, ferner 115 Thle. kalten und 26 Thle. siedenden Alkohol. Letzteres enthält 2 At. Krystallwasser, die es in kurzer Zeit über

Schwefelsäure, ohne sein Ansehen zu verändern, verliert, und erleidet erst zwischen 200° und 210° C. eine Zersetzung; das fleischmilchsaure Kupferoxyd, dessen Gehalt an Krystallwasser sich noch nicht genau hat ermitteln lassen, verliert davon über Schwefelsäure nach Wochen nur einen geringen Theil, wobei es zusammensintert und eine bräunliche Farbe annimmt. Beim nachherigen Erhitzen auf 100° C. giebt es mehr Wasser ab, und wird grünlich; bei 140° C. folgt Zersetzung.

Das Silbersalz der Fleischmilchsäure scheidet sich aus der erkaltenden alkoholischen Lösung als durchscheinende gelatinöse Masse aus, die keine Spur von Krystallisation zeigt, das normale milchsaure Silberoxyd wird von der gleichnamigen Lösung als krystallinisches Magma ausgesondert.

Worin die obigen Verschiedenheiten der beiden Milchsäuren ihren Grund haben, darüber lassen sich zur Zeit nur Vermuthungen aussprechen. Es ist möglich, dass, wie Strecker meint, die eine Milchsäure einbasisch und die andere bei doppelt so hohem Atomgewichte zweibasisch sei. Wenn man in Erwägung zieht, dass das unlösliche Chromchlorid durch Berührung mit den kleinsten Quantitäten Chromchlorür leicht und vollständig sich in Wasser löst, so gewinnt dadurch die Vermuthung einigen Halt, dass auch bei den beiden Milchsäuren die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze, und vielleicht damit im Zusammenhange die Aufnahme verschiedener Mengen Krystallwasser einen ähnlichen Grund haben möchten. Wenn die Fleischmilchsäure ihre abweichenden Eigenschaften der Gegenwart einer kleinen Menge noch aus der Fleischflüssigkeit herrührender Contactsubstanz wirklich verdankt, so wird man weiter annehmen dürfen, dass diese Substanz oder ihre Wirkung durch Erhitzen zerstört werde. Strecker hat in der That die interessante Beobachtung gemacht, dass die aus dem Zinksalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Fleischmilchsäure, wenn sie nach dem Eindampfen im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft ist, und dann längere Zeit im Oelbade auf 130° bis 140° C. erhitzt wird, in Milchsäureanhydrid übergeht, welches mit dem aus der gewöhnlichen Milchsäure gewonnenen Milchsäureanhydrid identisch ist, insofern nämlich jenes beim längeren Kochen mit Wasser nicht wieder Fleischmilchsäure, sondern gewöhnliche Milchsäure liefert. Spätere Untersuchungen werden diese Verhältnisse aufzuklären haben.

Lactid.

Product der trocknen Destillation der wasserfreien Milchsäure, steht zum Milchsäurehydrat in dem nämlichen Verhältnisse, wie das Glycolid zur Oxyessigsäure.

Zusammensetzung: $C_6H_4O_4 = \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\O\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$. — Wird wasserfreie Milchsäure in einer Retorte auf 250° bis 260° C. erhitzt, so geht, wie schon S. 795 besprochen, neben entweichendem Kohlenoxyd in die gut

abgekühlte Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit über, welche aus Ald-
Milchsäurehydrat, Lactid und etwas Citraconsäure besteht, und in der
Retorte bleibt nur ein wenig Kohle zurück. Das flüssige Destillat
nachdem man durch Erhitzen im Wasserbade das Aldehyd ausgetrieben
hat, bräunlich gefärbt und erstarrt hernach gewöhnlich zu einem
Aus diesem Krystallbrei gewinnt man durch Auswaschen auf dem
mit kaltem absolutem Alkohol, und Auspressen zwischen Fliesspapier
das Lactid rein und vollkommen weiss. In der möglichst geringen
Menge kochendem absolutem Alkohol aufgelöst, schiesst es beim Erkalten
in schönen grossen Krystallen an, die indess beim Trocknen in
zerfallen. Sie gehören dem rhombischen System an und haben eine
Aehnlichkeit mit dem des Eisenvitriols.

Das Lactid ist geruch- und geschmacklos, schmeckt jedoch bei län-
gerer Berührung mit Wasser in Folge der Bildung von Milchsäure
Ueberhaupt verhält es sich gegen Wasser, Alkalien und alkalische Erden
dem Milchsäureanhydrid sehr ähnlich, es wird dadurch wie dieses
in wasserhaltige Milchsäure übergeführt;

$$\underbrace{\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\O\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Lactid}} + 2HO = \underbrace{HO.\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Milchsäure}}$$

nur löst es sich leichter in kochendem Wasser und scheidet sich daraus
beim Erkalten grösstentheils unverändert in kleinen Nadeln wieder aus.
Es sintert bei 120° C. etwas zusammen, und lässt sich bei dieser Tempe-
ratur, jedoch nur langsam, sublimiren. In höherer Temperatur schmilzt
es, sublimirt dann rascher, und liefert bei 250° C. die nämlichen Zer-
setzungsproducte wie die wasserfreie Milchsäure. Wie man hieraus er-
sieht, und was Engelhardt noch durch einen besonderen Versuch nach-
gewiesen hat, so liegt die Temperatur, bei welcher das Lactid aus der was-
serfreien Milchsäure gebildet wird, sehr nahe derjenigen, bei welcher es
selbst Zersetzung erleidet.

Wie mit Wasser, so vereinigt sich das Lactid auch mit den Elemen-
ten des Ammoniaks zu Lactamid nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\O\end{Bmatrix}\right)C_2O_3}_{\text{Lactid}} + H_3N = \underbrace{\left(C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, H_2N}_{\text{Lactamid}}$$

Das Lactid absorbirt Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung, wird
allmälig flüssig und hernach wieder fest. Das gebildete Lactamid wird
von heissem Alkohol in beträchtlicher Menge gelöst, und schiesst aus
dieser Lösung beim Erkalten in schönen grossen, durchsichtigen und farb-
losen Krystallen an, deren Grundform ein gerades rectanguläres Prisma
ist. Es löst sich auch in heissem Wasser unverändert; aber bei einer
100° C. übersteigenden Temperatur verwandelt es sich mit Wasser in
milchsaures Ammoniumoxyd. Auch Kalkmilch verwandelt es

unter Ammoniakentwickelung in Milchsäure. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen; seine Lösungen reagiren neutral.

Das Lactamid bildet sich ferner, wie S. 805 erwähnt, durch Zersetzung des milchsauren Aethyloxyds mittelst Ammoniaks, so wie auch durch Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Milchsäure gleichzeitig mit milchsaurem Ammoniumoxyd (vergl. S. 784).

Aethylaldehyd; Propionsäure-Aldehyd.

Aethylhydrocarbonoxyd. — Ist im Jahre 1847 von Guckelberger entdeckt, und zwar neben anderen Aldehyden und flüchtigen Säuren durch Behandlung von Käsestoff mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten.

Zusammensetzung: $C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$. — Es hat demnach das gleiche Atomgewicht und dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Aceton.

Das Propionaldehyd ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, hat 0,79 specif. Gewicht bei 15° C., siedet zwischen 55° und 65° C. Seine Dampfdichte beträgt 2,17. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, verhält sich gegen Pflanzenfarben neutral, wird aber an der Luft allmälig sauer; in Berührung mit Platinschwarz geht es ziemlich rasch in eine Säure über. — Kalilauge bewirkt keine sichtlich wahrnehmbare Veränderung; es verhält sich demnach in dieser Beziehung anders als das Essigsäurealdehyd; auch reducirt es salpetersaures Silberoxyd nicht. Es vereinigt sich nicht, wie das mit ihm entstehende Propylaldehyd, mit Ammoniak zu einer in Wasser unlöslichen krystallinischen Verbindung, welches Verhalten ein einfaches Mittel an die Hand giebt, beide von einander zu trennen.

Zur Darstellung dieser und verwandter Aldehyde aus Käsestoff hat Guckelberger folgendes Verfahren empfohlen (vergl. Annalen der Chemie, Bd. 64, S. 42 ff.). Man lässt abgerahmte Milch gerinnen, entfernt aus dem Coagulum die Molken so viel als möglich durch Abwaschen mit Wasser und zuletzt durch Auspressen, und trägt dann den Käsestoff in eine 60° bis 80° C. heisse verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, worin er sich auflöst. Nachdem man diese Lösung mehrere Stunden lang auf jener Temperatur erhalten hat, nimmt man die gebildete Haut vorsichtig ab und fällt die nur noch wenig trübe Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure. Das dadurch ausgeschiedene Coagulum wird nun mit heissem Wasser so lange wiederholt angerührt und wieder ausgepresst, bis das Waschwasser zuletzt ganz klar abläuft, und schliesslich getrocknet.

Von diesem so fein als möglich gepulverten Käsestoff trägt man in eine 40° bis 50° C. warme Mischung von 4½ Thln. Schwefelsäurehydrat und 9 Thln. Wasser einen Theil (etwa ½ Pfund) unter beständigem

Umrühren allmälig ein. Nach einigen Stunden ist alles gelöst. Die je nach der Temperatur der Schwefelsäure mehr oder weniger braun oder violett gefärbte Lösung befreit man von der obenauf schwimmenden dünnen Fettschicht, welche von dem Käsestoff herrührt, und lässt sie vor dem Zusatz von Braunstein etwa 12 bis 24 Stunden stehen, da die Erfahrung gelehrt hat, dass die Destillation dann leichter von Statten geht und die Ausbeute an flüchtigen Producten reichlicher ist als wenn man die Flüssigkeit sogleich verwendet.

Man fügt jener Mischung nun noch 15 Thle. Wasser hinzu, und versetzt sie in einer geräumigen Retorte, die wegen des Ueberschäumens nicht zur Hälfte damit gefüllt sein darf, mit $1^1/_2$ Thln. Braunstein. Wenn Alles gut gemischt ist, verdünnt man noch mit 6 Thln. Wasser und destillirt unter möglichst guter Abkühlung der entweichenden flüchtigen Producte. Gleich zu Anfang des Erhitzens geräth die Masse in starkes Aufschäumen, welches durch Entfernung des Feuers nicht vermindert werden kann. Wenn keine riechenden flüchtigen Producte mehr übergehen, bringt man in die Retorte zu dem Rückstande nochmals $1^1/_2$ Thle. Braunstein und soviel Wasser, dass die Mischung ihr ursprüngliches Volumen wieder einnimmt, und fährt mit der Destillation fort, bis zuletzt das Uebergehende geruchlos ist.

Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, scharfen zum Husten und zu Thränen reizenden Geruch. Es ist ein Gemenge von verschiedenen Aldehyden und flüchtigen fetten Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure) nebst Benzoësäure. Um letztere zu binden und von den Aldehyden zu trennen, schüttelt man das ganze Destillat mit gepulverter Kreide, bis die Flüssigkeit neutral ist, und destillirt dann die Hälfte derselben ab. Diese Rectification wird öfter wiederholt, wobei man immer nur die erst übergehenden flüchtigen Producte aufsammelt. Man erhält dann zuletzt eine milchige Flüssigkeit, auf deren Oberfläche eine Schicht eines gelben, den scharfen Geruch des Destillats im höchsten Grade besitzenden Oels schwimmt. Die milchige, von dem Oel getrennte Flüssigkeit klärt sich in der Kälte nach einiger Zeit unter Abscheidung einiger schwerer Tropfen von Bittermandelöl.

Wenn durch solche wiederholte Rectificationen eine angemessene Quantität jenes ersteren gelben ölartigen Körpers gewonnen ist, unterwirft man denselben für sich einer neuen Destillation, am besten in einem Kolben, in dessen Mündung eine lange, unter einen Winkel von 120° C. ansteigende Glasröhre eingesetzt ist, die am andern Ende wieder abwärts gebogen in einen Kühlapparat mündet. Man erwärmt den Kolben im Wasserbade und hält die Temperatur desselben anfangs möglichst constant bei 40° C., wo der Inhalt zu sieden beginnt und vorzugsweise Aldehyd übergeht. Wenn die Temperatur allmälig 50° C. erreicht hat und das Sieden aufhört, wird die Vorlage gewechselt und das Feuer verstärkt. Die Flüssigkeit fängt dann zwischen 65° und 70° C. aufs Neue

n zu sieden, wobei zuerst noch Aldehyd enthaltende Tropfen von erstickendem Geruch übergehen, später aber eine Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruch, meist aus Propionsäurealdehyd bestehend, abdestillirt. Während dem trennt sich die bis dahin homogene Flüssigkeit in dem Kolben in zwei nicht mehr mit einander mischbare Schichten, deren untere, etwa 30 Proc. des ursprünglichen Volumens betragend, Wasser ist, worauf die andere Flüssigkeitsschicht als gelbes Oel schwimmt.

Aus diesem Flüssigkeitsgemenge destillirt bei der Kochhitze des Wassers ein farbloses, mit Wasser nur wenig mischbares, darauf schwimmendes Oel ab, welches dem Aceton nicht unähnlich riecht und hauptsächlich aus Buttersäurealdehyd besteht. Wenn im Wasserbade nichts mehr übergeht, und man die Destillation über freiem Feuer fortsetzt, nachdem man die lange, aufwärts gebogene Röhre durch ein gewöhnliches kurzes Schenkelrohr ersetzt hat, so erhält man noch mehr von jenem Buttersäurealdehyd, jedoch gemengt mit etwas Bittermandelöl, von dem es sich durch fractionirte Destillation befreien lässt. Zuletzt kommt reines Bittermandelöl.

Um nun aus obigem zweiten, zwischen 65° und 70° C. übergegangenen Destillat das Propionsäurealdehyd rein darzustellen, entwässert man es mit geschmolzenem Chlorcalcium und rectificirt aus einem Retörtchen mit eingesetztem Thermometer. Es begann bei Guckelberger's Versuchen bei 40° C. zu sieden, die Siedetemperatur stieg rasch auf 50° C., erhöhte sich dann weiter sehr langsam auf 70° C., und stieg von da an wieder rascher. Das zwischen 50° und 70° C. Uebergegangene wurde nochmals rectificirt, jedoch ohne dass es gelang, ein Product von constantem Siedepunkt zu gewinnen. Die obigen Angaben über die Eigenschaften des Propionsäurealdehyds beziehen sich auf ein zwischen 55° und 60° C. übergegangenes Product.

Ein fünffach gechlortes Propionsäurealdehyd oder Aethylchloral, $C_6HCl_5O_2 = \left.\begin{matrix}C_4Cl_5\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$, ist nach Städeler unter den Producten der Einwirkung von Braunstein und Salzsäure auf Stärke enthalten. Es ist S. 754 erwähnt, dass bei der Rectification des aus diesen Materialien gewonnenen, rohen Chlorals ein schwefelgelbes scharf riechendes Oel übergeht, dessen Gegenwart die spätere Reindarstellung des Chlorals sehr erschwert. In diesem öligen Product ist nach Städeler Aethylchloral und zwar mit einem andern Oel von nicht ermittelter Natur gemengt enthalten. Um beide zu trennen, wird es wiederholt mit eiskaltem Wasser geschüttelt, die kalt gesättigte Lösung abgegossen und erhitzt, worauf sich Aethylchloral in schwach gelblichen, schweren Tropfen abscheidet. Werden diese, mit wenig Wasser übergossen, einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt, so krystallisirt eine Verbindung von Aethylchloral mit 8 At. Wasser in farblosen rhombischen Tafeln, die sich durch

Pressen zwischen kaltem Filtrirpapier von noch anhängendem ge... Oel befreien lassen.

Propylenoxydhydrat.

Propylglycol. — Diese Verbindung steht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu dem Propionsäurealdehyd in dem nämlichen Verhältnisse, wie das Aethylenoxydhydrat zum eigentlichen Aldehyd. Es ist vor Kurzem von Wurtz entdeckt und Propylglycol genannt.

Zusammensetzung: $C_6H_6O_2 . 2HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2 . 2HO$. — Es ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar. Es hat einen süssen hintennach schwach empyreumatischen Geschmack; siedet bei 188° C. Sein specif. Gewicht beträgt 1,051 bei 0° C. Auffallender Weise liegt sein Siedepunkt um etwa 10° C. tiefer, als das homologe Aethylenoxydhydrat.

Es entsteht aus der essigsauren Verbindung, wenn man dieselbe mit fein gepulvertem Kalihydrat (etwa 38 Grm. auf 53 Grm. des essigsauren Propyloxyds) nach und nach versetzt, und das Gemenge in einem Oelbade bei hoher Temperatur destillirt. Dabei geht Propylenoxydhydrat über, welches man zur weiteren Reinigung mit fein gepulvertem Kali vorsichtig bis zum Eintreten einer schwach alkalischen Reaction versetzt und im Oelbade erhitzt. Was über 180° C. abdestillirt, ist ziemlich reines Propylenoxydhydrat, und beträgt etwa 17 Grm.

Das Propylenoxydhydrat lässt sich durch einfache Oxydation in Milchsäure verwandeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2 . 2HO}_{\text{Propylenoxydhydrat}} + 4O = \underbrace{HO . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right) C_2O_2}_{\text{Milchsäure}} + 2HO$$

Nach Wurtz gelingt dies auf folgende Weise. Auf dem Boden eines unten flachen Kolbens werden 70 Grm. eines Gemenges von Platinschwamm und Platinschwarz gebracht, der Kolben darauf mit Kohlensäure gefüllt und dann 6 Grm. Propylenoxydhydrat, in 10 Grm. Wasser gelöst, eingegossen. Ueberlässt man das Ganze nun etwa 8 Tage lang in dem unvollständig geschlossenen Gefässe sich selbst, so erfolgt durch die allmälig eindringende Luft obige Oxydation, und das Platin findet sich schliesslich mit einer stark sauren Flüssigkeit getränkt. Dieses saure Product, welches man mit heissem Wasser auszieht, enthält Milchsäure und etwas Oxyessigsäure.

Beim Erhitzen des Propylenoxydhydrats mit Salpetersäure erfolgt selbst bei ziemlicher Verdünnung, eine lebhafte Reaction, und es wird dadurch unter Entbindung einer grossen Menge salpetrigsaurer Dämpfe zu Oxalsäure und Oxyessigsäure oxydirt. Milchsäure ist unter diesen Producten nicht gefunden.

Essigsaures Propylenoxyd: $(C_6H_6)O_2 . 2 C_4H_3O_3$. — Mischt man 192 Grm. Propylenbromid: $(C_6H_6)Br_2$ (aus Propylengas durch Behandlung mit Brom gewonnen), mit 320 Grm. trocknem essigsaurem Silberoxyd und so viel Essigsäurehydrat, dass daraus ein homogener Brei wird, und erhitzt man alsdann dieses Gemenge in einem langhalsigen Kolben vier Tage lang im Wasserbade, so ist alles essigsaure Silber in Bromsilber verwandelt und essigsaures Propylenoxyd erzeugt. Um dieses auszuziehen und rein zu gewinnen, versetzt man die erkaltete Masse mit Aether, filtrirt, und unterwirft das Filtrat der fractionirten Destillation. Man erhält so aus obiger Menge etwa 60 Gramme eines zwischen 164° und 190° C. übergehenden Products, welches zum grössten Theile aus jener Verbindung entsteht, die man durch wiederholte fractionirte Destillation rein erhält, wobei jedesmal das zwischen 180° und 190° C. Uebergehende gesondert aufgefangen wird.

Das essigsaure Propylenoxyd ist eine farblose neutrale, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch etwas an Essigsäure erinnert, von 1,109 specif. Gewicht bei 0° C.; siedet bei 186° C. Es hat demnach dieselbe Siedetemperatur, wie das homologe, kohlenstoff- und wasserstoffärmere essigsaure Aethylenoxyd. Die sonst beobachtete Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen scheint bei dem Aethylenoxydhydrat und den homologen Körpern, so wie auch bei den Verbindungen dieser verschiedenen Oxyde nicht stattzufinden.

Diäthylaceton; Propion.

Diäthylcarbonoxyd. — Von **Morley** entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} C_2O_2$. — Es ist eine farblose oder blassgelbe Flüssigkeit, leichter als Wasser und in demselben unlöslich, durch welche Eigenschaft es sich von dem Dimethylaceton unterscheidet; mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Es siedet bei 100° C., ist leicht entzündlich und verbrennt mit blassblauer Flamme, ohne zu russen.

Man erhält dasselbe durch trockne Destillation von propionsaurem Baryt, wobei eine braune Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch übergeht. Das Erhitzen geschieht am besten in Florentiner Kolben, die man über Kohlenfeuer oder einen Gasbrenner schief auf ein feines Drahtnetz legt. Jene braune Flüssigkeit wird durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei sie mit hellgelber Farbe überdestillirt. Durch fractionirte Destillation dieser bei 80° C. ins Sieden kommenden Substanz, wovon der grösste Theil zwischen 100° und 105° C. übergeht, erhält man leicht die reine, constant bei 100° C. siedende Verbindung. Ihre Bildung erhellt aus folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\,[BaO.(C_4H_5)\,C_2O_3]}_{\text{propionsaurer Baryt}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Diäthylaceton}} + \underbrace{2\,BaO.C_2O_4}_{\text{kohlens. Baryt}}$$

Ueber das chemische Verhalten des Diäthylacetons ist nichts weiter bekannt, als die von Morley mitgetheilte Beobachtung, dass es, in kleinen Portionen zu rauchender Salpetersäure gesetzt, eine sehr heftige Entwickelung von rothen Dämpfen bewirkt und dabei in Propionsäure übergeht.

Unter dem Namen Propion haben Limpricht und v. Uslar eine Verbindung beschrieben, welche mit der vorigen nicht nur gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht, sondern auch sonst mehrfache Aehnlichkeit zeigt, aber einen um 10°C. höheren Siedepunkt hat. Dieser Körper, welcher durch trockne Destillation von dem sogenannten butteressigsauren Baryt, einem Doppelsalz oder blossem Gemenge von essigsaurem und buttersaurem Baryt, zu gleichen Atomen erhalten wurde, ist jedenfalls nicht mit dem Diäthylaceton identisch, sondern als Methyl-Propylaceton: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2O_2$, anzusehen. Es soll weiter unten neben dem Dipropylaceton beschrieben werden.

Lipyloxydhydrat.

Syn. Glycerin, Scheele'sches Süss, Oelsüss; Oelzucker. — Ist 1778 von Scheele entdeckt, aber erst von Chevreul und später von Pelouze genauer studirt. In der neuesten Zeit hat besonders Berthelot, zum Theil in Gemeinschaft mit Luca, die Geschichte des Glycerins und seiner Verbindungen durch sehr umfangreiche Untersuchungen wesentlich unterstützt.

Wir bezeichnen mit dem Namen Fette und fette Oele (d. i. flüssige Fette) eine Classe von in den Organen des Pflanzen- und Thierkörpers vorkommenden Verbindungen, welche, wie sie in ihrer äusseren Beschaffenheit und gewissen Eigenschaften unter einander ähnlich sind (vergl. S. 60), so auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung zeigen. Sie sind nämlich den sogenannten zusammengesetzten Aetherarten, z. B. dem essigsauren Aethyloxyd, ähnliche Verbindungen, und enthalten dabei mit wenigen Ausnahmen ein und dasselbe basische Oxyd. Dieses basische Oxyd ist von Berzelius Lipyloxyd genannt, welchen Namen wir beibehalten wollen, wennschon wir es anders zusammengesetzt betrachten, als früher von Berzelius geschah. Die Fette und fetten Oele sind Verbindungen dieses Lipyloxyds mit den sogenannten fetten und einzelnen anderen ähnlichen Säuren (z. B. Oelsäure). Sie werden durch Kochen mit den Alkalien und alkalischen Erden, wie auch durch andere Metalloxyde gleich den zusammengesetzten Aetherarten in das Hydrat des Lipyloxyds

und in Verbindungen jener Säuren mit den Metalloxyden zerlegt, welche im täglichen Leben den Namen Seife (die mit den Oxyden der schweren Metalle den Namen Pflaster) führen. Dieser Process wird daher gewöhnlich Verseifung genannt. Dabei verdient noch bemerkt zu werden, dass die natürlich vorkommenden Fette in der Regel Mischungen mehrerer Verbindungen des Lipyloxyds mit verschiedenen fetten Säuren sind.

Man hegte früher die Ansicht, dass jene Lipyloxydverbindungen aus 1 Atom der betreffenden fetten Säure und 1 At. Lipyloxyd bestehen, welchem letzteren Berzelius die Formel C_3H_2O beilegte. Gegenwärtig ist, namentlich durch Berthelot's gründliche Arbeiten, ausser Zweifel gestellt, dass die Fette eine so einfache Zusammensetzung nicht haben. Sie unterscheiden sich nämlich von den gewöhnlichen sog. zusammengesetzten Aetherarten sehr wesentlich dadurch, dass ihr basisches Oxyd, das Lipyloxyd, $(C_6H_5)O_3$, eine dreisäurige Basis ist, welche wie das Eisenoxyd und die Thonerde drei Atome Säure zur Bildung neutraler Salze erfordert. Von diesen können aber ein oder auch zwei Säureatome durch eben so viele Wasseratome ergänzt werden, woraus dann basische Lipyloxydverbindungen resultiren, wie später ausführlicher erörtert werden wird.

In Folge seiner dreisäurigen Natur nimmt das Lipyloxyd, wenn es aus den Fetten durch Verseifung derselben abgeschieden wird, 3 At. Säurewasser auf, welches daraus eben so wenig wie das Hydratwasser des Kaliumoxydhydrates durch Erhitzen, wohl aber durch Säuren, und zwar Atom für Atom ausgeschieden werden kann. Das Lipyloxydhydrat hat demnach die

Zusammensetzung: $(C_6H_5)O_3 . 3HO$. Bei Betrachtung dieser Formel fällt es auf, dass das Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3$, dieselbe Zusammensetzung hat, wie die wasserfreie Propionsäure: $(C_4H_6)C_2O_2, O$, und ich halte es in der That für sehr wahrscheinlich, dass das Lipyloxydhydrat und die Propionsäure beide das gleiche Radical: $(C_4H_5)C_2$ (Propionyl), enthalten. In der Propionsäure ist dieses Propionyl noch mit 2 Atomen Sauerstoff innig verbunden zu Propioxyl: $(C_4H_5)C_2O_2$, dem näheren Radical der einbasischen Propionsäure; in dem Lipyloxyd dagegen stehen alle drei Sauerstoffatome gleichwerthig ausserhalb des Radicals, und ist daher das Lipyloxyd dreibasisch resp. dreisäurig. Beide, das Lipyloxydhydrat und Propionsäurehydrat, verhalten sich demnach ähnlich wie die ebenfalls analog zusammengesetzten Verbindungen, das Eisenoxydhydrat und Uranyloxydhydrat, wie folgende Zusammenstellung ihrer Formeln veranschaulichen mag:

$\underbrace{(C_4H_5)C_2, O_3 . 3HO}$	$\underbrace{Fe_2O_3 . 3HO}$
Lipyloxydhydrat	Eisenoxydhydrat
$\underbrace{(C_4H_5)C_2O_2, O . HO}$	$\underbrace{U_2O_2, O . HO}$
Propionsäurehydrat	Uranyloxydhydrat

Ich halte übrigens diese Ansicht erst dann für erwiesen, wenn es gelungen ist, durch einen einfachen chemischen Process die Propion-säure in Lipyloxydhydrat und letzteres wiederum in Propionsäure zu verwandeln. Bis dahin bleibt jene Vorstellung eine blosse Hypothese, die zwar durch einige Thatsachen, z. B. durch die Umwandlung des Lipyloxydhydrates durch Gährung in Propionsäure unterstützt wird, die aber mehrere Punkte unerklärt lässt, unter anderen namentlich die Frage, wie es kommt, dass die Propionsäure eine starke Säure ist, das Lipyl-oxyd aber mehr basische Eigenschaften hat.

Obschon ich auf Grund jener Vorstellung das Lipyloxydhydrat an dieser Stelle, nämlich im Zusammenhange mit der Propionsäure, abzuhandeln für passend erachtet habe, so scheint es mir doch nicht an der Zeit, eben diese Betrachtungsweise ganz in den Vordergrund zu stellen, und die Lipylverbindungen geradezu als Propionylverbindungen zu beschreiben, weshalb ich auch fernerhin nur von der empirischen Formel des Lipyloxydhydrates: $(C_6 H_5) O_3 . 3 H O$, Gebrauch machen will.

Das Lipyloxydhydrat, oder wie es gewöhnlich genannt wird, das Glycerin, ist im reinsten Zustande ein farbloses, gewöhnlich etwas gelblich gefärbtes, dickflüssiges, neutrales Liquidum ohne Geruch und von süssem Geschmack. Es ist nicht krystallisirbar, wird bei — 40° C. gummiartig und fast fest, lässt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischen, zieht schon aus der Luft Feuchtigkeit an und wird damit dünnflüssiger.

In Aether ist es unlöslich. Das im Vacuum über Schwefelsäure möglichst concentrirte Glycerin von obiger Zusammensetzung hat [illegible] specif. Gewicht von 15° C. Es ist schwer flüchtig und beginnt erst bei 270° C. unverändert überzudestilliren (Berthelot); stärker erhitzt, wird es zersetzt unter Bildung von Acroleïn. Beim Sieden der wässerigen Lösung geht stets etwas Glycerin mit den Wasserdämpfen über.

Die Darstellung des Glycerins durch Zerlegung der Fette kann auf verschiedene Weise geschehen. Man mengt in einem zinnernen Kessel 3 Thle. Olivenöl mit 2 Thln. fein zerriebener und mit dem halben Gewicht Wasser angerührter Bleiglätte, und erhitzt den Kessel durch Wasserdampf, wobei man anfangs häufig umrührt, um das Festsetzen der Bleiglätte an den Boden zu verhindern. Nach 5 bis 6 Stunden ist dies schon weniger zu befürchten, weil durch eintretende Bildung von Bleisalzen der fetten Säuren des Olivenöls die Masse zähe zu werden beginnt. Die Umwandlung des Oels in jene Bleisalze und Glycerin ist bei Anwendung von nicht zu kohlensäurehaltiger Glätte meist in 2 bis 3 Tagen beendet. Man rührt das Gemenge mit Wasser tüchtig durch und lässt es einige Zeit in der Wärme ruhig stehen, nimmt alsdann die klare wässerige Glycerinlösung ab, und leitet in dieselbe einen Strom von Schwefelwasserstoff, um eine kleine Menge Blei abzuscheiden, welche dieselbe stets noch enthält. Die vom Schwefelblei abfiltrirte klare Flüs-

sigkeit wird erst im Wasserbade, und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, worauf reines Glycerin zurückbleibt.

Es sind ausserdem noch verschiedene Methoden vorgeschlagen, um das Glycerin aus der bei der Verseifung der Fette durch Alkalien als Nebenproduct erhaltenen wässerigen Mutterlauge rein abzuscheiden. — Nach Wilson besteht das einfachste Mittel, Glycerin aus den Fetten leicht und in grosser Menge rein zu erhalten, darin, dass man in einem Destillationsapparate die Fette mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Dieselben werden dadurch unter Aufnahme von Wasser in ihre Bestandtheile, nämlich in die fetten Säuren und Glycerin zerlegt, welche beide überdestilliren, und in der Vorlage zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten bilden, deren untere wässeriges ziemlich reines Glycerin ist. Zur weiteren Reinigung wird es noch einmal für sich mit überhitztem Wasserdampf destillirt, und das Destillat durch Eindampfen im Wasserbade concentrirt. Das zu äusserst niedrigem Preise gegenwärtig in dem Handel vorkommende Glycerin wird vermuthlich nach diesem Verfahren bereitet.

Verwandlungen des Glycerins. Wird Glycerin rasch über seine gewöhnliche Siedetemperatur hinaus erhitzt, so zerlegt es sich unter Ausgabe brennbarer Gase, und Essigsäure nebst Acrolein (das Aldehyd der Acrylsäure) destilliren über, gemengt mit nur wenig unverändertem Glycerin. Wie diese liefern auch sämmtliche Lipyloxyd enthaltenden Fette unter den Producten der trocknen Destillation Acroleïn, dessen intensiver charakteristischer Geruch auf diese Weise leicht die Gegenwart der kleinsten Mengen von Glycerin oder anderer Lipyloxydverbindungen erkennen lässt.

Beim gelinden Erhitzen von Glycerin an der Luft oder auch beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung färbt es sich braun, wobei eine geringe Menge einer durch basisch essigsaures Bleioxyd fällbaren braunen Substanz entsteht. Wird Glycerin mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht Platinschwarz gemengt, und in eine mit Sauerstoff gefüllte Glocke gebracht, so erfolgt unter Absorption einer bedeutenden Menge dieses Gases Oxydation, und es bilden sich nicht näher untersuchte saure Producte, die zuletzt vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden.

Wenn man eine verdünnte wässerige Lösung von Glycerin mit gut gewaschener Hefe in einem offenen Gefässe mehrere Monate lang bei einer Temperatur von 20° bis 30° C. unter Ersetzung des verdunstenden Wassers sich überlässt, und die sich bildende Säure von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so tritt zuletzt ein Zeitpunkt ein, wo die Säurebildung aufhört. Die gelbe, wie Sauerkraut riechende Salzlösung enthält dann viel Propionsäure, nebst etwas Essigsäure und Ameisensäure. Eine Gasentwickelung findet dabei nicht Statt (Redtenbacher). Bei dieser Umwandlung des Lipyloxydhydrats in Propionsäure verliert dasselbe einfach 2. At. Wasser, während gleich-

zeitig das dreiatomige Radical: C_6H_5 oder $(C_4H_5)C_2$, in das einatomige Propioxyl: $(C_4H_5)\,C_2O_2$, übergeht:

$$\underbrace{(C_4H_5)C_2O_3\,.\,3\,HO}_{\text{Lipyloxydhydrat}} - 2\,HO = \underbrace{HO\,.\,(C_4H_5)C_2O_2,O}_{\text{Propionsäure.}}$$

Von Chlorgas wird das Glycerin nur langsam verändert. Wenn man etwas Glycerin in einer mit trocknem Chlor gefüllten Flasche Monate lang stehen lässt, so findet nach und nach eine Zersetzung Statt, was man an der Bildung von Chlorwasserstoff erkennt, und man erhält zuletzt einen Syrup, aus welchem sich auf Zusatz von wenig Wasser weisse Flocken von ätherartigem unangenehmen Geruch abscheiden, die anfangs sauer und hernach widrig zusammenziehend schmecken. Diese chlorhaltige Verbindung ist in Alkohol löslich und nach der empirischen Formel: $C_{12}H_{11}Cl_3O_{10}$ zusammengesetzt (Pelouze), die sich, wenn man annehmen darf, dass die Verbindung 2 At. Wasserstoff mehr enthält, in die Formel $C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}ClO_2\,.\,2\,HO + C_6H_5O_3\,.\,3\,HO$ auflösen lässt.

Brom verbindet sich mit Glycerin unter Wärmeentwickelung. Versetzt man es mit so viel Brom, als sich darin auflöst, so scheidet sich hernach auf Zusatz von Wasser, welches die gebildete Bromwasserstoffsäure aufnimmt, ein angenehm ätherartig riechendes Oel ab von der Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}Br_3O_{10}$ (vielleicht $C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}BrO_2\,.\,2\,HO + C_6H_5O_3\,.$ $3\,HO$?). Wird dieses mit Kalilauge behandelt, so erhält man Bromkalium, und das Kalisalz einer nicht weiter untersuchten Säure (Pelouze). — Jod wird von Glycerin in beträchtlicher Menge gelöst, scheint aber nicht zersetzend darauf einzuwirken.

Durch Behandlung mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird das Glycerin zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydirt. — Mit wasserfreier Phosphorsäure erwärmt es sich und wird dadurch beim Erhitzen unter Verkohlung zerlegt, während Acroleïn nebst anderen Producten sich verflüchtigen. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Glycerin zum grössten Theil zu Glycerinsäure: $HO\,.\,C_6H_5O_7$. — Eine Mischung von rauchender Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Lipyloxyd, $(C_6H_5)O_3\,.\,3\,NO_5$ (sogenanntes Nitroglycerin).

Wie mit der Salpetersäure, so vereinigt sich das Glycerin mit den Hydraten fast aller Sauerstoffsäuren, Phosphorsäure, Schwefelsäure, den fetten Säuren u. s. w., zu salzartigen Verbindungen, die weiter unten beschrieben sind.

Höchst interessant wegen ihrer Zusammensetzung mit ihren Beziehungen zum Glycerin sind die chlor-, brom- und jodhaltigen Verbindungen, in welche Berthelot und Luca das Glycerin durch Behandlung mit Chlorwasserstoff und Chlorphosphor, sowie mit Bromphosphor und Jodwasserstoff übergeführt haben, nämlich das Lipylchlordioxydhydrat:

$(C_6H_5)ClO_2 . 2HO$, Lipyldichloroxydhydrat: $(C_6H_5)Cl_2O . HO$, Lipylchlorid: $(C_6H_5)Cl_3$, nebst den correspondirenden Bromverbindungen, ferner das Lipylbromdioxyd: $(C_6H_5)BrO_2$, das Lipyloxyd-Lipyljoddioxyd-Hydrat: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix}(C_6H_5)JO_2\\ HO\end{matrix}\right.$, das Lipylamidodioxyd: $(C_6H_5)(H_2N)O_2$ ff. Das Nähere über ihre Bildungsweise und ihre Eigenschaften findet sich weiter unten angegeben.

Anders wie Chlor- und Bromphosphor wirkt zweifach Jodphosphor auf Glycerin ein. Es erfolgt bei Anwendung von 1 Atom (100 Thln.) des ersteren und 2 Atomen (64 Thln.) des letzteren eine Zersetzung in Allyljodür: $(C_6H_5)J$, und Wasser, welche überdestilliren, und eine zurückbleibende schwarze unlösliche Masse, welche Jod, Glycerin und phosphorige Säure, die beiden letzteren vielleicht als eine chemische Verbindung enthält, nämlich: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix}HPO_4\\ HO\end{matrix}\right.$, d. i. basisches phosphorigsaures Lipyloxyd. Die Zersetzung erfolgt dann nach der Gleichung:

$$\underbrace{2[(C_6H_5)O_3.3HO]}_{\text{Lipyloxydhydrat}} + PJ_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_3)\\ H_2\end{matrix}\right\} C_2,J}_{\text{Allyljodür.}} + 4HO + J + (C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix}HPO_4\\ HO\end{matrix}\right.$$

Wie man sieht, wird nur die Hälfte des im Jodphosphor enthaltenen Jods zur Bildung von Allyljodür verwandt. Ausserdem tritt neben diesem noch ein Gas von der Zusammensetzung C_6H_6 auf, welches Allylwasserstoff: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} C_2$, oder Propylen: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\} C_2$, sein kann. Das chemische Verhalten dieses Gases gegen Jod, womit es die Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\} C_2J_2$ erzeugt, scheint zu beweisen, dass es Propylen ist.

Das bei jenem Processe sich bildende Propylen, welches stets nur in verhältnissmässig geringer Menge auftritt, ist als secundäres Zersetzungsproduct des Allyljodürs zu betrachten. Berthelot hat gefunden, dass letzteres durch Wasserstoff im *status nascens*, am besten durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Quecksilber, vollständig in Propylen und Jodwasserstoff umgewandelt wird.

Es ist eine interessante Wahrnehmung, dass das Oxydhydrat des dreiatomigen Lipyls durch Behandlung mit Jodphosphor in die Jodverbindung des mit dem Lipyl isomeren, aber jedenfalls anders constituirten einatomigen Allyls übergeht, und dass diese weiter unter dem Einfluss von reducirendem Wasserstoff das zweiatomige Propylen liefert.

Beim Erhitzen von Glycerin mit festem Kalihydrat verwandelt sich ersteres zunächst in Acroleïn: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\ H\end{matrix}\right\} C_2O_2$. Dieses geht dann in Berührung mit dem heissen Kalihydrat unter Wasserstoffgasentwickelung in acrylsaures Kali: $KO . (C_4H_3)C_2O_2, O$ über, welches letztere sofort durch

das überschüssige Kalihydrat weiter in essigsaures und ameisensaures Kali zerlegt wird, wobei abermals 2 At. Wasserstoff entweichen:

$$\underbrace{KO.(C_4H_3)C_2O_2,O}_{\text{acrylsaures Kali}} + KO.HO + 2HO = \underbrace{KO.(C_2H_3)C_2O_2,O}_{\text{essigsaures Kali}}$$

$$+ \underbrace{KO.HC_2O_3}_{\text{ameisensaures Kali}} + 2H.$$

Verbindungen des Lipyloxyds. Das Lipyloxyd vereinigt sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, von denen diejenigen als die eigentlich neutralen anzusehen sind, welche je 3 Atome einbasischer Säure mit 1 At. Lipyloxyd verbunden enthalten. Das neutrale essigsaure Lipyloxyd hat die Zusammensetzung: $(C_6H_5)O_3 . 3(C_4H_3O_3)$ und ist aus dem Lipyloxydhydrat: $(C_6H_5)O_3 . 3\dot{H}O$, durch den Eintritt dreier Essigsäureatome an die Stelle der drei Wasseratome hervorgegangen. Neben diesem neutralen Salz existiren noch zwei basische Verbindungen, nämlich eine einfach und eine zweifach basische. Im einfach basischen essigsauren Lipyloxyd sind nur 2 At. Essigsäure enthalten, das dritte Säureatom wird durch 1 At. Wasser repräsentirt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix}2C_4H_3O_3\\HO\end{matrix}\right.$ ausgedrückt. Das zweifach basische essigsaure Lipyloxyd mit nur einem Essigsäureatom und zwei Säurewasseratomen ist nach der Formel: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix}C_4H_3O_3\\2HO\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt.

Alle drei Arten dieser Salze sind durch zahlreiche Verbindungen repräsentirt, die zum Theil künstlich direct aus ihren Bestandtheilen sich zusammensetzen lassen, zum Theil als Fette des Pflanzen- und Thierkörpers in der Natur fertig gebildet vorkommen. Die natürlichen Fette sind fast sämmtlich im obigen Sinne neutrale Verbindungen, sie enthalten 1 At. Lipyloxyd mit je drei Atomen der fetten einbasischen Säuren vereinigt. Nach Analogie der Bezeichnungen: Stearin, d. i. stearinsaures Lipyloxyd, Oleïn, d. i. oleïnsaures Lipyloxyd u. s. w., wie man früher die einzelnen Gemengtheile der verschiedenen natürlichen Fette nannte, hat man auch die künstlichen Fette zu benennen versucht, und zwar die neutralen, die einfach und zweifach basischen Verbindungen durch Vorsetzen der Sylben Mono-, Di-, Tri- unterschieden, welche die Anzahl der wirklichen Säureatome anzeigen sollen, die in der betreffenden Lipyloxydverbindung enthalten ist. Demnach sind folgende Bezeichnungen gleichbedeutend:

Zweifach-basisches essigsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix}C_4H_3O_2,O\\2HO\end{matrix}\right. =$ Monoacetin.

Einfach-basisches essigsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix}2C_4H_3O_2,O\\HO\end{matrix}\right. =$ Diacetin.

Neutrales essigsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . 3(C_4H_3O_2,O) =$ Triacetin.

Zweifach-basisches stearinsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \begin{cases} C_{36}H_{35}O_2, O \\ 2HO \end{cases}$ = Monostearin.

Einfach-basisches stearinsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \begin{cases} 2(C_{36}H_{35}O_2, O) \\ 2HO \end{cases}$ = Distearin.

Neutrales stearinsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . 3(C_{36}H_{35}O_2, O)$ = Tristearin (Stearin).

Die künstlichen Fette und überhaupt die Lipyloxydverbindungen entstehen zumeist durch directe Vereinigung der betreffenden Säurehydrate mit Lipyloxydhydrat unter Ausgabe von je zwei, vier oder sechs Wasseratomen, je nachdem ein zweifach-basisches, einfach-basisches oder neutrales Salz daraus hervorgeht, nach folgenden schematischen Gleichungen, zu denen ich die Verbindungen der Essigsäure mit Lipyloxyd als Beispiel nehme:

$$\underbrace{(C_6H_5)O_3 . 3HO}_{\text{Lipyloxydhydrat}} + \underbrace{HO . C_4H_3O_3, O}_{\text{Essigsäurehydrat}} = \underbrace{(C_6H_5)O_3 . \begin{cases} C_4H_3O_3, O \\ 2HO \end{cases}}_{\text{zweifach-basisches essigsaures Lipyloxyd}} + 2HO$$

$$\underbrace{(C_6H_5)O_3 . 3HO}_{\text{Lipyloxydhydrat}} + \underbrace{2(HO . C_4H_3O_3, O)}_{\text{Essigsäurehydrat}} = \underbrace{(C_6H_5)O_3 . \begin{cases} 2(C_4H_3O_3, O) \\ HO \end{cases}}_{\text{einfach-basisches essigsaures Lipyloxyd}} + 4HO$$

$$\underbrace{(C_6H_5)O_3 . 3HO}_{\text{Lipyloxydhydrat}} + \underbrace{3(HO . C_4H_3O_3, O)}_{\text{Essigsäurehydrat}} = \underbrace{(C_6H_5)O_3 . 3(C_4H_3O_3, O)}_{\text{neutrales essigsaures Lipyloxyd}} + 6HO.$$

Jene Vereinigung der Säuren mit Lipyloxyd erfolgt nach Berthelot (vergl. Annales de chimie et de physique [3] Bd. 41, S. 307 ff.), wenn man die Säurehydrate und das Glycerin in verschlossenen Gefässen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur längere Zeit mit einander in Berührung lässt. Viele dieser Verbindungen bilden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, aber dann immer nur in sehr geringer Menge.

Die zweifach-basischen Verbindungen gewinnt man meist durch längeres Erhitzen eines Gemenges von Säurehydrat mit überschüssigem Glycerin auf 200° C.

Die neutralen Verbindungen entstehen, wenn man Glycerin oder die einfach- und zweifach-basischen Salze mit einem Ueberschusse von Säurehydrat auf 240° bis 260° C. erhitzt.

Von den einfach-basischen Verbindungen bilden sich einige beim Erhitzen der Säurehydrate im Ueberschusse mit Glycerin auf 200° C.; andere schon bei 100° C., wo jedoch eine unvollständige Umwandlung erfolgt, noch andere bei 275° C. Manche derselben lassen sich auch auf die Weise erhalten, dass man Glycerin auf die neutralen Fettsalze bei 200° C. einwirken lässt.

Die Bildung der Fette wird wesentlich gefördert, und geht schon bei 100° C. vor sich, wenn man der Mischung von Glycerin und der fetten Säure eine andere stärkere Säure, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff, auch Weinsäure hinzufügt. Indessen enthalten die so gewonnenen Fette immer und oft in bedeutender Menge Verbindungen der Schwefelsäure oder Phosphorsäure ff. mit Glycerin beigemengt.

In gewissen Fällen erhält man jene Fettsalze auch durch Zersetzung des Fettsäureäthers mittelst Glycerin, welches dabei im Ueberschuss vorhanden sein muss, z. B. benzoësaures Lipyloxyd nach hundertstündigem Erhitzen von Glycerin mit benzoësaurem Aethyloxyd auf 100° C. Diese Zersetzung wird durch gleichzeitige Anwesenheit von etwas Chlorwasserstoffsäure gefördert, doch findet sie immer nur in sehr unvollkommenem Grade Statt.

Welche jener Methoden man auch anwenden mag, um Glycerin und die fetten Säuren zu verbinden, immer bleibt die Vereinigung unvollständig. Der Grund hiervon liegt in der zersetzenden Wirkung, welche das bei dieser Bildung der Fettsalze aus dem Glycerin und aus dem Säurehydrat zugleich frei werdende Wasser wiederum auf jene ausübt. Alle Fette werden, wenn man sie mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 220° C. erhitzt, einige schon bei viel niedrigeren Temperaturen zerlegt, und zwar unter Aufnahme von Wasser in Glycerin und Säurehydrat. Dieses Verhalten erklärt die Wirkung des überhitzten Wasserdampfes auf die natürlichen Fette, von welcher, wie schon oben erwähnt, gegenwärtig im Grossen Anwendung gemacht wird zur Darstellung der fetten Säuren und des Glycerins.

Wie der überhitzte Wasserdampf, so zerlegen schon bei 100° C. die Alkalien, alkalischen Erden, Bleioxyd und einzelne andere Oxyde der schweren Metalle bei Gegenwart von Wasser die Fette ziemlich leicht und vollständig, wobei die fette Säure mit dem Metalloxyd sich vereinigt und Seife (resp. Pflaster) entsteht. Diese Zerlegung z. B. des neutralen stearinsauren Lipyloxyds durch Kalilauge geht nach folgender Gleichung von Statten:

$$\underbrace{(C_6H_5)O_3 \,.\, 3(C_{36}H_{35}O_3)}_{\text{stearinsaures Lipyloxyd}} + 3(KO \,.\, HO) = \underbrace{3(KO \,.\, C_{36}H_{35}O_3)}_{\text{stearinsaures Kali}} + \underbrace{(C_6H_5)O_3 \,.\, 3HO}_{\text{Lipyloxydhydrat.}}$$

In gleicher Weise werden die Fette bei 100° C. durch starke Salzsäure zerlegt, oder auch durch Schwefelsäure, welche letztere jedoch sich theilweise mit den ausgeschiedenen fetten Säuren chemisch vereinigt.

Viele Fette und besonders diejenigen, welche flüchtige fette Säuren enthalten, werden bei längerem Stehen an feuchter Luft sauer, auch ohne dass Sauerstoff aufgenommen wird. Sie zerfallen dabei partiell in Glycerin und die fette Säure, und zwar wird diese Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit veranlasst, welche hier nur langsam und höchst unvoll-

kommen eben so wirkt, wie überhitzter Wasserdampf die Fette rasch und vollständig in die Hydrate ihrer näheren Bestandtheile zerlegt. Hierdurch ist unter anderen auch das Sauer- und Ranzigwerden der Butter zu erklären. Nach Bernard wird jene Zerlegung, und überhaupt das Sauerwerden der Fette, in sehr bemerkenswerther Weise durch den pancreatischen Saft befördert.

Durch Behandlung mit Salzsäure und Alkohol bei 100° C. werden die Fette, sowohl die natürlichen wie die künstlichen, zerlegt in Glycerin und den Aether der mit dem Glycerin vorher verbundenen Säure. In einzelnen Fällen wird jene Zersetzung auch durch Essigsäure und Alkohol, zuweilen allein schon durch Alkohol bewirkt. — Es ist bemerkenswerth, dass die Salzsäure bald die Bildung der Fette aus ihren näheren Bestandtheilen, bald die Zerlegung derselben bewirkt, je nachdem man sie in geringer oder überwiegender Menge anwendet. Beim Erhitzen mit einer überwiegenden Menge concentrirter wässeriger oder alkoholischer Salzsäurelösung erleiden die Fette Zersetzung, wohingegen ihre Bildung aus dem Glycerin und den fetten Säuren wesentlich gefördert wird, wenn etwas Salzsäure in verhältnissmässig geringer Menge zugegen ist.

Die Fette verhalten sich gegen Ammoniak im Allgemeinen ganz ähnlich wie die Aetherarten. Sie werden davon in Glycerin und das Amid der betreffenden Säure zerlegt.

Nur wenige Fette lassen sich unter dem gewöhnlichen Luftdruck unverändert destilliren; die Mehrzahl derselben erfährt, sobald die Temperatur 300° bis 320° C. übersteigt, eine Zersetzung unter steter Bildung von Acroleïn; manche von diesen verflüchtigen sich aber und gehen unzersetzt über, wenn man sie im luftleeren Raume vorsichtig erhitzt.

Die Verbindungen des Lipyloxyds mit den mehrbasischen Säuren sind in gewisser Weise ähnlicher Art, wie die sogenannten Aethersäuren. Es giebt unter anderen eine der Aetherschwefelsäure und Aetherphosphorsäure correspondirende Lipyloxydschwefelsäure und Lipyloxydphosphorsäure, die jedoch in Folge der dreisäurigen Natur des Lipyloxyds eine etwas abweichende Zusammensetzung haben. Die lipyloxydschwefelsauren Salze enthalten als Basis 1 At. Lipyloxyd nebst 1 At. Metalloxyd, welche beide zusammen zur Neutralisirung 1 Atom einer vierbasischen Säure oder 4 Atome einer einbasischen Säure erfordern. Statt dieser vier einbasischen Säureatome fungiren in jenen Salzen als Säure 1 At. der zweibasischen Schwefelsäure nebst 2 At. nicht durch Basen ersetzbares Wasser, welches sich aber wahrscheinlich durch andere Säuren wird ersetzen lassen. Die Zusammensetzung der lipyloxydschwefelsauren Salze wird demnach durch die Formel: $\left.\begin{matrix} MO \\ (C_6H_5)O_3 \end{matrix}\right\} \cdot \begin{matrix} (S_2O_4)''O_2 \\ 2HO \end{matrix}$ ausgedrückt. In gleicher Weise entspricht den lipyloxydphosphorsauren Verbindungen die allgemeine Formel: $\left.\begin{matrix} 2MO \\ (C_6H_5)O_3 \end{matrix}\right\} \cdot \begin{matrix} (PO_2)'''O_3 \\ 2HO \end{matrix}$.

Lipyloxydschwefelsäure: $\left.\begin{matrix}HO\\(C_6H_5)O_2\end{matrix}\right\}\cdot\frac{S_2O_6}{2HO}$. — Sie wird durch Vermischen von 1 Thl. Glycerin mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhalten. Die Vereinigung derselben geht unter starker Wärmeentwickelung von Statten, ohne dass jedoch das Glycerin zerstört wird. Nach dem Erkalten wird das saure Gemisch mit Wasser verdünnt, dann mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirte Salzlösung im Wasserbade verdunstet. Wenn sie eine ziemliche Concentration erlangt hat, entfernt man den noch abgeschiedenen schwefelsauren Kalk, und dampft noch weiter bis zur Syrupconsistenz ein. Aus dieser syrupdicken Masse krystallisirt nach einiger Zeit der lipyloxydschwefelsaure Kalk in Nadeln aus.

Wird alsdann dieses Kalksalz wieder in Wasser gelöst, und die Lösung mit einer zur Ausfällung des Kalkes hinreichenden Menge Oxalsäure vermischt, so hat man in der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit wässerige Lipyloxydschwefelsäure, die im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt werden muss. Diese Concentration darf aber einen gewissen Punkt nicht überschreiten, weil sonst selbst bei 0° C. Zersetzung erfolgt unter Abscheidung von Glycerin.

Die Lipyloxydschwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche die kohlensauren Metalloxyde leicht zersetzt. Die so erhaltenen Salze sind im Allgemeinen in Wasser löslich, haben einen bittern Geschmack und werden bei gelindem Erhitzen mit Metalloxydhydraten unter Bildung von schwefelsaurem Salz und Glycerin leicht zersetzt. Erst wenige dieser Salze sind untersucht.

Lipyloxydschwefelsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}CaO\\(C_6H_5)O_2\end{matrix}\right\}\cdot\frac{S_2O_6}{2HO}$. Seine Darstellung ist vorhin beschrieben worden. Es krystallisirt in farblosen, bitter schmeckenden Nadeln, die sich in weniger als dem gleichen Gewicht Wasser lösen, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Ueber 140° C. erhitzt, zerlegt es sich unter Ausgabe von Acroleïn. Auch durch längeres Kochen mit Kalkwasser erfährt es allmälig eine Zersetzung unter Bildung von schwefelsaurem Kalk.

Das Barytsalz ist sehr unbeständig und zerfällt beim Erhitzen der Lösung schon unter 100° C. in Glycerin und schwefelsauren Baryt. Das Bleisalz und Silbersalz sind in Wasser leicht löslich.

Lipyloxydphosphorsäure: $\left.\begin{matrix}2HO\\(C_6H_5)O_2\end{matrix}\right\}\cdot\frac{PO_5}{2HO}$. Fein gepulverte, glasige Phosphorsäure löst sich in dem gleichen Gewicht Glycerin unter bedeutender Wärmeentwickelung auf, und vereinigt sich damit zu Lipyloxydphosphorsäure. Um diese von der überschüssigen Phosphorsäure und dem unverbundenen Glycerin zu trennen, sättigt man die mit Wasser verdünnte saure Mischung mit kohlensaurem Baryt, fügt dann noch zur Herstellung vollständiger Neutralität tropfenweise Barytwasser hinzu, concentrirt die vom ausgeschiedenen phosphorsauren Baryt abfiltrirte

Salzlösung durch Verdunsten, und versetzt dieselbe alsdann mit essigsaurem Bleioxyd, wobei sehr schwer lösliches lipyloxydphosphorsaures Bleioxyd niederfällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird hernach in Wasser vertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei ausgefällt. Die filtrirte verdünnte Säure wird zuerst bei gelinder Wärme und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Sie bildet schliesslich eine dicke, zähe, farblose Flüssigkeit, die jedoch nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Sie löst sich leicht in Alkohol, hat einen scharfen, rein sauren Geschmack. Ihre Salze sind meist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und können durch diesen aus ihren wässerigen Lösungen ausgefällt werden.

Lipyloxydphosphorsaurer Kalk: $\left.\begin{array}{l}2\,CaO\\(C_6H_5)\,O_3\end{array}\right\}\cdot\frac{PO_5}{2\,HO}$, durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, setzt sich aus der siedenden Lösung bei hinreichender Concentration in weissen, perlglänzenden Blättchen ab. Das Salz ist in kaltem Wasser leicht, und leichter löslich als in heissem, und wird daher aus der kalt gesättigten Lösung durch Erhitzen auf beinahe 100° C. in Krystallschuppen zerfällt, die sich hernach beim Erkalten wieder lösen. Es verträgt 170° C., ohne zersetzt zu werden. Beim Kochen mit Kalkwasser zerfällt es in phosphorsauren Kalk und Glycerin.

Lipyloxydphosphorsaurer Baryt: $\left.\begin{array}{l}2\,BaO\\(C_6H_5)O_3\end{array}\right\}\cdot\frac{PO_5}{2\,HO}$, ist dem Kalksalz sehr ähnlich, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol fällbar.

Lipyloxydphosphorsaures Bleioxyd: $\left.\begin{array}{l}2\,PbO\\(C_6H_5)O_3\end{array}\right\}\cdot\frac{PO_5}{2\,HO}$, ist in Wasser fast unlöslich, und fällt beim Vermischen des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisses Pulver nieder.

Nach Gobley kommt die Lipyloxydphosphorsäure, an Natron und Ammoniak gebunden, im Eigelb vor, und lässt sich daraus auf folgende Weise abscheiden. Man extrahirt, zuvor durch Erwärmen vom meisten Wasser befreites, Eigelb mit kochendem Alkohol oder Aether, verdampft die abfiltrirte Flüssigkeit und bringt den aus Eieröl und einer zähen Materie bestehenden Rückstand auf ein trocknes Filter. Bei gelindem Erhitzen läuft dann der grösste Theil des Oels durch das Filter ab, worauf man die Masse zwischen oft erneuertem Fliesspapier so lange auspresst, als noch Oel dadurch ausgezogen wird. Die zurückbleibende weiche, pomeranzengelbe, durchscheinende Masse wird mit verdünnter Kalilauge 24 Stunden lang im Wasserbade digerirt, die Flüssigkeit dann schwach mit Essigsäure übersättigt, von den ausgeschiedenen fetten Säuren (Oelsäure, Margarinsäure etc.) abfiltrirt, und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, worauf lipyloxydphosphorsaures Bleioxyd niederfällt, gemengt mit noch etwas phosphorsaurem Kalk und Chlorblei. Um jene Säure hiervon zu befreien, zerlegt man das in Wasser vertheilte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat durch gelindes Abdampfen, befreit die Lösung alsdann von der Salzsäure durch Schütteln mit etwas

Silberoxyd, fällt aus der abfiltrirten Flüssigkeit das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff, und sättigt die vom Schwefelsilber getrennte Säurelösung mit Kalkwasser, wodurch neben lipyloxydphosphorsaurem Kalk unlöslicher phosphorsaurer Kalk entsteht. Aus jenem durch wiederholtes Krystallisiren gereinigten Kalksalz lässt sich dann die reine Lipyloxydphosphorsäure, wie zuvor angegeben, leicht darstellen.

Salpetersaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . 3NO_5$ (sogenanntes Nitroglycerin). — Es ist eine hellgelbe ölartige Flüssigkeit ohne Geruch, aber von scharfem, aromatischem Geschmack, hat 1,6 specif. Gewicht bei 15° C., ist in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt. Ein wenig davon auf die Zunge gebracht, erregt anhaltende Migräne, und eine kleine Menge davon genügt, um einen Hund zu tödten (Sobrero). Es zersetzt sich bei 160° C. unter Entwickelung röthlicher Dämpfe, und explodirt bei höherer Temperatur unter Zerschmetterung des Gefässes, oder auch es entzündet sich ohne Explosion. Durch einen Schlag wird es gleichfalls unter Detonation zersetzt. — Gut gereinigtes salpetersaures Lipyloxyd lässt sich jahrelang unverändert aufbewahren (de Vry). Nach Williamson wird es sehr leicht, selbst schon beim Trocknen im luftverdünnten Raume zersetzt. — Ueber sein chemisches Verhalten ist nichts weiter bekannt, als dass es beim Kochen mit concentrirter Kalilösung sich in Glycerin und salpetersaures Kali zerlegt, und dass es ferner in ätherischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter reichlicher Ausscheidung von Schwefel eine Zersetzung erfährt.

Nach Sobrero, dem Entdecker des salpetersauren Lipyloxyds, erhält man dasselbe, indem man syrupartiges Glycerin in ein Gemisch von 2 Vol. concentrirte Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht tropfenweise bei guter Abkühlung einträgt. Es löst sich darin ohne bemerkenswerthe Reaction auf, und durch nachherigen Zusatz von Wasser wird das gebildete salpetersaure Glycerin ausgeschieden. Man wäscht es mehrmals mit Wasser aus und löst es in Aether, der es nach dem Verdunsten, zuletzt über Schwefelsäure, rein hinterlässt. — Williamson hat zu seiner Darstellung ein Gemisch gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure angewandt.

De Vry empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung jener Verbindung. Man fügt zu 200 Cubikcentimeter Salpetersäurehydrat, die sich in einem mit Kältemischung umgebenen Gefässe befinden, nach und nach und unter stetem Umrühren 100 Grm. Glycerin von 1,262 spec. Gewicht, wobei man darauf zu achten hat, dass vor jedem neuen Zusatz von Glycerin die Temperatur der Flüssigkeit wieder auf — 10° C. herabgeht, und dass überhaupt die Temperatur niemals über 100° C. steigt. Der so entstandenen homogenen Mischung fügt man dann allmälig 200° CC. Schwefelsäure hinzu, währenddem die Temperatur niemals sich über 0° C. erheben darf, da bei etwas höherer Temperatur eine sehr

heftige Reaction erfolgt, und die Flüssigkeit umhergeschleudert wird. Nachdem alle Schwefelsäure eingetragen ist, befindet sich das gebildete salpetersaure Lipyloxyd (etwa 200 Grm.) als Oelschicht auf der Säuremischung schwimmend. Es wird mittelst eines Scheidetrichters von derselben getrennt, darauf in möglichst wenig Aether gelöst, die Lösung wiederholt mit Wasser geschüttelt, bis dieses Lackmus nicht mehr röthet, der Aether alsdann verdampft und das zurückbleibende salpetersaure Lipyloxyd im Wasserbade erwärmt, bis sein Gewicht constant bleibt. De Vry hat so aus 100 Grm. Glycerin 184 Grm. reines salpetersaures Lipyloxyd erhalten. Immerhin ist seine Darstellung, namentlich bei so grossen Quantitäten, mit Gefahr verbunden. Merk hat die Erfahrung gemacht, dass es sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung mit furchtbarer Explosion zersetzte, ehe die Temperatur 100° C. überschritten hatte.

Nach Gladstone zeigt das salpetersaure Lipyloxyd je nach seiner Darstellungsweise verschiedene Eigenschaften. Gewöhnliches wasserhaltiges Glycerin wird durch Eintragen in eine Mischung von 3 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. rauchender Salpetersäure zu einer durch einen Schlag oder beim Erhitzen heftig explodirenden Flüssigkeit; wasserfreies Glycerin (reines Lipyloxydhydrat) giebt dagegen bei gleicher Behandlung einen nicht explodirenden und ohne Geräusch verbrennenden Körper. Beide Verbindungen verhalten sich im Uebrigen gleich. Ich halte es für wahrscheinlich, dass bei den verschiedenen Bereitungsweisen je nach der Temperatur, bei welcher die Bildung des salpetersauren Lipyloxyds vor sich geht, Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung entstehen, dass nämlich neben dem neutralen salpetersauren Lipyloxyd von obiger Formel noch ein einfach-basisches Salz: $(C_6H_5)O_3 \cdot \left\{\begin{matrix} 2\,NO_5 \\ HO \end{matrix}\right.$, existirt, von denen das eine leichter zersetzbar ist, als das andere.

Lipyloxyd-Diäthyloxyd-Hydrat: $(C_6H_5)O_3 \cdot \left\{\begin{matrix} 2\,C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right.$ (Diäthylin). Die neutrale Verbindung, das Lipyloxyd-Triäthyloxyd, ist noch nicht dargestellt. Jene einfach-basische Verbindung, wie man sie bezeichnen kann, wenn man darin das Aethyloxyd als Säure fungirend sich vorstellt, entsteht nach Berthelot, wenn man Glycerin mit Bromäthyl und überschüssigem Kalihydrat 24 Stunden lang in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. erhitzt. Es befinden sich hernach in der Röhre zwei Flüssigkeitsschichten, deren untere Glycerin und Bromkalium theilweise krystallisirt enthält, während die obere aus einer Mischung von unzersetztem Bromäthyl und Lipyloxyd-Diäthyloxyd-Hydrat besteht. Durch fractionirte Destillation dieser oberen Schicht geht zuerst das Bromäthyl über, worauf die Temperatur sehr rasch auf 191° C. steigt, bei welcher Temperatur die Lipyloxydverbindung übergeht.

Das so gewonnene Lipyloxyd-Diäthyloxyd-Hydrat ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel von schwach ätherartigem, entfernt an Pfeffer erinnerndem Geruch. Es bleibt bei — 40° C. noch dünnflüssig, ist in

Wasser fast unlöslich, hat 0,92 specif. Gewicht, siedet bei 191° C. Beim Erhitzen mit Aetzkalk in einer Röhre, welche so vorgerichtet ist, dass die Oeltropfen auf den heissen Kalk immer wieder zurückfliessen, zerlegt es sich unter Entbindung eines starken Geruchs nach Acroleïn. — Durch Destillation mit einer Mischung von 1 Thl. Schwefelsäure und 8 Thln. Buttersäure liefert es buttersaures Aethyloxyd.

Essigsaures Lipyloxyd, neutrales: $(C_6H_5)O_3 \cdot 3\,C_4H_3O_3$ (Triacetin), entsteht, wenn man die einfach-basische Verbindung vier Stunden lang mit der 15- bis 20fachen Gewichtsmenge Eisessig auf 250° C. erhitzt. Das Product wird nach dem Erkalten mit einer Lösung von kohlensaurem Kali im Ueberschuss, hernach noch mit ein wenig Kalilauge vermischt, darauf mit viel Aether geschüttelt, die ätherische Lösung mit Thierkohle digerirt, filtrirt, der Aether im Wasserbade verdunstet, und die Verbindung zuletzt auf heissem Sande im Vacuum getrocknet.

Das essigsaure Lipyloxyd ist eine neutrale, riechende, im Wasser unlösliche, in verdünntem Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von 1,174 specif. Gewicht bei 8° C., besitzt einen pikanten, schwach bitteren Geschmack und lässt sich ohne Rückstand verflüchtigen. — Mit Alkohol und Salzsäure verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in essigsaures Aethyloxyd und Glycerin. Auch Baryt zerlegt es in Glycerin und essigsauren Baryt.

Einfach-basisches essigsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 \cdot \left\{\begin{matrix} 2\,C_4H_3O_3 \\ HO \end{matrix}\right.$ (Diacetin). Es bildet sich nach Berthelot unter sehr verschiedenen Verhältnissen: durch dreistündiges Erhitzen von Eisessig mit überschüssigem Glycerin auf 200° C., durch Erhitzen von Eisessig und Glycerin auf 275° C., durch Erhitzen von Glycerin und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntem Eisessig auf 200° C., und durch Erhitzen von Glycerin mit der vier- bis fünffachen Menge Essigsäure auf 200° C. Die Reinigung des Products geschieht auf dieselbe Weise, wie vorhin bei der neutralen Verbindung angegeben ist.

Das einfach-basische essigsaure Lipyloxyd ist eine neutrale, riechende Flüssigkeit von 1,84 specif. Gewicht bei 16,5° C., siedet bei 280° C. und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert über. Es ist in Aether und Benzol löslich, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt, bildet es eine klare Flüssigkeit, auf Zusatz von zwei neuen Volumen Wasser wird diese trübe, durch fünf Volumen milchweiss; mit dem 500fachen Volumen Wasser versetzt, giebt es eine durchsichtige Lösung oder Emulsion. — Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol verwandelt es sich in Essigäther und Glycerin. Baryt zersetzt es ebenfalls in Glycerin und essigsauren Baryt. — In Berührung mit der atmosphärischen Luft wird es allmälig sauer.

Zweifach-basisches essigsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{ \begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ 2HO \end{matrix} \right.$ (**Monoacetin**), hat **Berthelot** durch 114stündiges Erhitzen einer Mischung von Glycerin und Eisessig auf 100° C. erhalten. Auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur bildet es sich, jedoch nur in sehr geringer Menge, wenn man jene Mischung einige Monate lang sich selbst überlässt. Aus dem Product wird die reine Verbindung nach dem beim neutralen essigsauren Lipyloxyd angegebenen Verfahren abgeschieden.

Es ist ein neutrales, schwach ätherartig riechendes Liquidum von 1,20 specif. Gewicht, mit Aether mischbar. Mit $^1/_2$ Volumen Wasser bildet es eine klare Flüssigkeit, welche sich beim Vermischen mit zwei neuen Volumen Wasser trübt, jedoch ohne essigsaures Lipyloxyd abzusetzen. Selbst bei sehr starker Verdünnung mit Wasser bleibt die Flüssigkeit milchig. — Gegen Chlorwasserstoff und Alkohol verhält es sich wie die vorige Verbindung.

Die Verbindungen des Lipyloxyds mit Buttersäure, Benzoësäure, Stearinsäure, Oelsäure ff. sollen jedesmal bei den Salzen der betreffenden Säuren beschrieben werden.

Vom Lipyloxydhydrat abgeleitete Haloidverbindungen.

Es ist schon früher besprochen, dass das Lipyloxyd zu der Propionsäure bezüglich der Sättigungscapacität und der Verbindungsweise des Sauerstoffs mit dem Radical, in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie etwa das Eisenoxyd zum Eisenoxydul oder, noch passender, wie das Eisenoxyd zum Uranyloxyd. Die Aehnlichkeit des Lipyloxyds mit solchen unorganischen Oxyden, welche ausserhalb des Radicals mehrere gleichartige Sauerstoffatome enthalten, documentirt sich noch weiter dadurch, dass das Lipyloxyd wie jene fähig ist, nicht nur alle drei Sauerstoffatome gegen Haloide auszutauschen, sondern auch Oxychloride und Oxybromide zu bilden, zu denen z. B. das sogenannte Epichlorhydrin, d. i. Lipylchlordioxyd: $(C_6H_5)ClO_2$, gehört.

Eine sehr hervorragende Stellung unter allen anderen Tri- oder Polyoxyden nimmt das Lipyloxyd dadurch ein, dass es einen partiellen Austausch seines Sauerstoffs durch Haloide zulässt, ohne dadurch seine basischen Eigenschaften einzubüssen. Wenn in dem dreisäurigen Lipyloxyd für eines der drei Sauerstoffatome 1 At. Chlor eintritt, so resultirt ein Dioxyd von der Formel: $(C_6H_5)ClO_2$, welches nun nur noch zwei Atome Wasser oder Säure sättigt, und in gleicher Weise entsteht nach Austausch zweier Sauerstoffatome durch ebensoviel Chloratome das einsäurige Lipyldichloroxyd: $(C_6H_5)Cl_2O$, dessen Hydrat nach der Formel: $(C_6H_5)Cl_2O . HO$ zusammengesetzt ist.

Von solchen aus dem Lipyloxydhydrat abgeleiteten Verbindungen sind bis jetzt folgende bekannt, deren Kenntniss wir **Berthelot** und **Luca** verdanken:

$(C_6H_5)O_3 . 3HO$ . . . . . . Lipyloxydhydrat

$(C_6H_5)ClO_2 . 2HO$ . . . . . Lipylchlordioxydhydrat (*Chlorhydrine*)

$(C_6H_5)ClO_2$ . . . . Lipylchlordioxyd (*Epichlorhydrine*)

$(C_6H_5)ClO_2 . 2C_4H_3O_3$ . . Neutrales essigsaures Lipylchlordioxyd (*Diacetochlorhydrine*)

$(C_6H_5)ClO_2 . \left\{\begin{matrix}C_4H_3O_3\\HO\end{matrix}\right.$ . . . Basisch essigsaures Lipylchlordioxyd (*Acetochlorhydrine*)

$(C_6H_5)Cl_2O . HO$ . . . . . . Lipyldichloroxydhydrat (*Dichlorhydrine*)

$(C_6H_5)Cl_2O . C_4H_3O_3$ . . . Essigsaures Lipyldichloroxyd (*Acetodichlorhydrine*)

$(C_6H_5)Cl_3$ . . . . Lipyltrichlorid (*Trichlorhydrine*)

$(C_6H_5)BrO_2 . 2HO$ . . . . . Lipylbromdioxydhydrat (*Monobromhydrine*)

$(C_6H_5)BrO_2$ . . . . Lipylbromdioxyd (*Epibromhydrine*)

$(C_6H_5)Br_2O . HO$ . . . . . . Lipyldibromoxydhydrat (*Dibromhydrine*)

$(C_6H_5)Br_3$ . . . . Lipyltribromid (*Tribromhydrine*)

$(C_6H_5)ClBrO . C_4H_3O_3$ . . Essigsaures Lipylchlorbromoxyd (*Acetochlorbromhydrine*)

$(C_6H_5)Cl_2Br$ . . . . Lipyldichlorbromid (*Bromhydrodichlorhydrine*)

$(C_6H_5)Br_2Cl$ . . . . Lipyldibromchlorid (*Chlorhydrodibromhydrine*)

$(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix}(C_6H_5)JO_2\\HO\end{matrix}\right.$ . . . Lipyloxyd-Lipyljoddioxydhydrat (*Jodhydrine*)

$(C_6H_5)(H_2N)O_2$ . . . . . . Lipylamidodioxyd (*Glycérammine*).

Ganz gleiche Verhältnisse sind bis jetzt noch bei keinem Oxydhydrat weder organischem noch anorganischem, beobachtet; sehr ähnlich jedoch sind andere Fälle von Substitution, nämlich wo der Sauerstoff durch positive Radicale ergänzt wird. Ein ganz ähnliches Verhältniss, wie zwischen dem Lipyltrioxydhydrat und dem Lipyldichloroxydhydrat, existirt zwischen der dreibasischen Arsensäure und der einbasischen Dimethylarsensäure, oder der zweibasischen Kohlensäure und der einbasischen Methylkohlensäure (Essigsäure) u. a. m. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass es uns mit Hülfe jener Lipyloxydverbindungen z. B. des Lipylbromdioxyds gelingen wird, positive Radicale an die Stelle des Broms einzuführen, und z. B. durch Behandlung des Lipylbromdioxyds mit Aethylzink ein zweisäuriges Lipyläthyldioxyd: $(C_6H_5)(C_4H_5)O_2$ $= \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} C_2O_2$, zu gewinnen, welches, dem Diäthylaceton isomer, muthmaasslich stärkere basische Eigenschaften besitzt, als das Lipylbromdioxyd.

Lipylchlordioxydhydrat.

Chlorhydrin (Berthelot) — Zusammensetzung: $C_6H_7ClO_4 = (C_6H_5)ClO_2 . 2HO$. — Es ist ein neutrales Oel von schwach ätherartigem Geruch und süsslichem, hernach scharfem Geschmack, mit Aether und dem gleichen Volumen Wasser mischbar. Mit 8 bis 10 Volumen Wasser bildet es ein sehr beständiges emulsionsartiges Liquidum. Es hat 1,31 specif. Gewicht, siedet bei 227° C., wird bei — 35° C. noch nicht fest, brennt mit weisser, grün gesäumter Flamme unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt damit nicht sogleich eine Fällung, durch Erhitzen mit Bleioxyd wird es langsam zersetzt in Glycerin und Chlorblei.

Es entsteht, wenn man gelinde erhitztes Glycerin mit chlorwasserstoffsaurem Gas sättigt, und dann 36 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Die saure Flüssigkeit wird darauf mit kohlensaurem Kali gesättigt und mit Aether geschüttelt. Der nach dem Verdunsten desselben bleibende Rückstand, der Destillation unterworfen, gewinnt bei 227° C. einen constanten Siedepunkt, wobei Lipylchlordioxydhydrat übergeht, welches man zur völligen Reinigung noch einmal mit Kalk schüttelt und mit Aether auszieht. Es bildet sich gleichfalls in geringer Menge, wenn man Glycerin in einem Strom von Salzsäuregas destillirt.

Lipylchlordioxyd.

Epichlorhydrin (Berthelot). — Zusammensetzung: $(C_6H_5)ClO_2$. — Es ist eine farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, sehr ähnlich dem des Chloräthyls. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,2; es siedet zwischen 120° und 130° C.; wird durch Kalilauge bei 100° C. zersetzt unter Bildung von Chlorkalium und Glycerin.

Berthelot hat es dadurch erhalten, dass er mehrere Kolben von je 3 Liter Inhalt, welche zuvor mit trocknem salzsauren Gas gefüllt waren, und in die er dann je 1 Grm. Lipyldichloroxydhydrat (s. d. weiter unten) einbrachte, hermetisch verschloss, und alsdann 72 Stunden lang auf 100° C. erhitzte. Das hierbei gebildete Lipylchlordioxyd geht bei der Destillation des mit Kalilauge neutralisirten Products mit den Wasserdämpfen über. Wenn dabei, wie es scheint, andere Producte nicht entstehen, so muss seine Bildung nach der Gleichung: $(C_6H_5)Cl_2O . HO + HCl = (C_6H_5)ClO_2 + 2HCl$ erfolgen.

Man erhält es auch, wenn man Lipyldichloroxydhydrat mit dem 15- bis 20fachen Gewichte rauchender Salzsäure 15 Stunden lang auf 100° C. erhitzt, das Product mit Kalk neutralisirt und destillirt (Berthelot).

Es ist isomer mit dem Propioxylchlorid: $(C_4H_5)C_2O_2, Cl$.

Neutrales essigsaures Lipylchlordioxyd: $(C_6H_5)ClO_2 . 2C_4H_3O_3$. Es bildet sich durch Behandlung einer Mischung gleicher Volum-

theile Glycerin und Eisessig mit Acetoxylchlorid auf die hernach bei der basischen Verbindung angegebene Weise. Das Product wird destillirt, wobei man das, was zwischen 230° und 260° C. übergeht, gesondert auffängt. Dieser Theil des Destillats wird durch so oft wiederholte Rectification gereinigt, bis man ein einigermaassen constant (bei gegen 245° C. siedendes Product erhält. Es ist schwer, dasselbe von dem zugleich gebildeten neutralen essigsauren Lipyloxyd zu trennen.

Das so gewonnene essigsaure Lipylchlordioxyd ist eine neutrale Flüssigkeit von schwachem Geruch, siedet bei ungefähr 245° C.

Basisch-essigsaures Lipylchlordioxyd: $(C_6H_5)ClO_2 . \left\{ \begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ HO \end{matrix} \right.$ bildet sich zugleich mit dem essigsauren Lipyldichloroxyd, wenn man in einer tubulirten, mit kaltem Wasser umgebenen Retorte ungefähr 250 Grm. Glycerin so lange in kleinen Portionen mit Acetoxylchlorid versetzt, bis ein neuer Zusatz keine Wärmeentwickelung mehr hervorruft, wozu im Ganzen eine verhältnissmässig sehr grosse Menge Acetoxylchlorid erforderlich ist. Das Product wird hernach destillirt, und dabei dasjenige, was zwischen 180° und 260° C. übergeht, gesondert aufgefangen. Dieser Theil des Destillats wird zunächst mit reinem, dann mit alkalihaltigem Wasser geschüttelt, die davon abgenommene Flüssigkeit darauf mit einer Mischung von Chlorcalcium und Aetzkalk oder auch mit Stücken von Aetzkali einen Tag lang in Berührung gelassen und zuletzt noch einmal rectificirt. Der erste Theil des Destillats, welcher bei gegen 205° C. übergeht, enthält vorzugsweise essigsaures Lipyldichloroxyd. Aus dem, was zuletzt bei gegen 250° C. überdestillirt, gewinnt man durch fractionirte Destillation das basisch essigsaure Lipylchlordioxyd.

Dasselbe ist eine neutrale farblose Flüssigkeit von angenehmem, dem Essigäther ähnlichen Geruch, es siedet bei ungefähr 250° C.

Lipyldichloroxydhydrat.

Dichlorhydrin. — Zusammensetzung: $C_6H_6Cl_2O_2 = (C_6H_5)Cl_2O . HO$. — Es ist ein neutrales Oel von stark ätherartigem Geruch und 1,37 specif. Gewicht, mit Aether mischbar. Mit Wasser giebt es keine beständige Emulsion. Es siedet bei 178° C., bleibt bei — 35° C. noch flüssig.

Man erhält es durch 24stündiges Erhitzen einer Auflösung des Glycerins in der 12- bis 15fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure auf 100° C. Die Flüssigkeit wird alsdann mit kohlensaurem Kali gesättigt, darauf mit Aether geschüttelt, und die ätherische Lösung zuerst im Wasserbade und zuletzt im Vacuum verdampft. Was zurückbleibt, ist ziemlich reines Lipyldichloroxydhydrat. Dasselbe bildet sich gleichfalls, jedoch in geringer Menge, bei der Bereitung des Lipylchlordioxydhydrats, und ist in den ersten Antheilen der fractionirten Destillation desselben enthalten. — In grosser Quantität erzeugt es sich durch zwei bis drei

Tage langes Einleiten von salzsaurem Gas in eine 100° C. heisse Mischung gleicher Volumina Glycerin und Eisessig. Dabei entsteht gleichzeitig etwas essigsaures Lipyldichloroxyd.

Kalilauge zerlegt es schon in der Kälte in Chlorkalium und Glycerin; vollständig erfolgt diese Zersetzung bei längerem Erhitzen auf 100° C.

Durch Fünffach-Chlorphosphor wird es in Lipyltrichlorid, durch Fünffach-Bromphosphor in Lipyldichlorbromid verwandelt.

Das Lipyldichloroxyd ist im wasserfreien Zustande noch nicht erhalten.

Essigsaures Lipyldichloroxyd: $(C_6H_5)Cl_2O \cdot C_4H_3O_3$. — Die Darstellung dieser Verbindung ist schon beim basisch essigsauren Lipylchlordioxyd (S. 832) angegeben. Es ist ein farbloses, neutrales Oel von erfrischendem, ätherartigem Geruch, ähnlich dem des Essigäthers, löst sich wenig in Wasser, siedet bei 205° C. — Durch Kochen mit Barytwasser wird es zerlegt in Glycerin, Chlorbaryum und essigsauren Baryt. Mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoffsäure kalt gemischt, erzeugt es Essigäther.

Das essigsaure Lipyldichloroxyd ist isomer mit der zweifach gechlorten Valeriansäure, und den zweifach gechlorten Verbindungen des buttersauren Methyloxyds, propionsauren Aethyloxyds, essigsauren Propyloxyds und ameisensauren Butyloxyds.

Lipyltrichlorid.

Trichlorhydrin. — Zusammensetzung: $(C_6H_5)Cl_3$. — Es ist eine neutrale, bei 155° C. siedende und unverändert überdestillirende Flüssigkeit, über deren sonstige Eigenschaften und namentlich auch über deren Verhalten gegen Wasser keine Angaben vorliegen. In gleicher Weise hat Berthelot über seine Darstellung nichts weiter angegeben, als dass es durch Behandlung von Lipyldichloroxydhydrat mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht, wahrscheinlich nebst Phosphoroxychlorid nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_6H_5)Cl_2O \cdot HO}_{\text{Lipyldichloroxydhydrat}} + PCl_5 = \underbrace{(C_6H_5)Cl_3}_{\text{Lipyltrichlorid}} + HCl + PO_2Cl_3.$$

Muthmaasslich ist seine Darstellung auf die Weise auszuführen, dass man Lipyldichloroxydhydrat mit Fünffach-Chlorphosphor destillirt, das Destillat mit Wasser behandelt, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu zerstören, und durch fractionirte Destillation aus der übrigbleibenden, in Wasser ungelösten Flüssigkeit den Theil derselben, welcher bei 155° C. siedet, das Lipyltrichlorid, abscheidet. Die ersten flüchtigeren Theile des Destillats enthalten die nachstehend zu beschreibende Substanz, das Lipylendichlorid.

Das Lipyltrichlorid ist isomer, aber nicht identisch mit dem Seite 37
erwähnten Chlorallylchlorür-Chlorwasserstoff, in welchem letzteren d
verschiedenen Chloratome verschiedene Functionen haben, während sie n
dem Lipyltrichlorid gleichwerthig sind.

Berthelot hat beobachtet, dass das Lipyltrichlorid beim Erhitzen
mit Natrium an dieses seine drei Chloratome abgiebt, und dabei zu Ally
$C_6H_5 = \left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2$, reducirt wird.

Gleichzeitig mit dem Lipyltrichlorid bildet sich bei der Einwirkung
von Fünffach-Chlorphosphor auf Lipyldichloroxydhydrat eine flüchtige
Verbindung, Berthelot's Epidichlorhydrin, welche nach der Form.
$C_6H_4Cl_2$ zusammengesetzt ist, und demnach als Lipyltrichlorid angesehen
werden kann, aus dessen Zusammensetzung 1 At. Chlorwasserstoff ausge-
treten ist, $C_6H_5Cl_3 - HCl = C_6H_4Cl_2$. Da das mit den beiden Chlor-
atomen verbundene zweiatomige Glied oder Radical C_6H_4 zu dem Lip
C_6H_5, in ähnlichem Verhältnisse steht, wie das Aethylen: C_4H_4, zum Aeth
C_4H_5, so bezeichne ich dasselbe mit dem Namen Lipylen, und nenne sein
Chlorverbindung:

Lipylendichlorid: $(C_6H_4)'' Cl_2$. Man gewinnt es aus dem be
der Darstellung des Lipyltrichlorids erhaltenen Rohproduct durch frac-
tionirte Destillation der flüchtigeren Bestandtheile desselben. Es ist eine
neutrale, bei ungefähr 120° C. siedende Flüssigkeit, welche durch längeres
Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd auf 100° C. allmälig in Glycerin über-
geht, $C_6H_4Cl_2 + 2\ AgO + 4\ HO = (C_6H_5)O_3 . 3\ HO + 2\ AgCl$,
ein Beweis, dass diese Substanz zu den Lipylverbindungen noch in naher
Relation steht.

Lipylbromverbindungen.

Obigen vom Glycerin abgeleiteten Chlorverbindungen entsprechen
durchaus analog zusammengesetzte Lipylbromverbindungen, nämlich das
Lipylbromdioxydhydrat: $(C_6H_5)Br O_2 . 2\ HO$, und Lipylbromdioxyd: das
Lipyldibromoxydhydrat: $(C_6H_5)Br_2 O . HO$, und das Lipyltribromid
$(C_6H_5)Br_3$. Berthelot hat alle diese Substanzen mit Ausnahme der
letzteren gleichzeitig neben einander erhalten durch Zersetzung des Gly-
cerins mittelst Dreifach- oder Fünffach-Bromphosphor. Derselbe giebt
über ihre gemeinschaftliche Darstellung Folgendes an (*Annales de Chim.
et de Phys.* [3] Bd. 48, S. 306).

Man bringt in einen Kolben zu etwa 500 Grammen Glycerin nach
und nach in kleinen Portionen 500 bis 600 Grammen Dreifach-Brom-
phosphor. Jeder Zusatz des letzteren bewirkt eine beträchtliche Tem-
peraturerhöhung, und es muss daher das Gefäss durch kaltes Wasser gut
abgekühlt werden. Nachdem Alles eingetragen ist, lässt man das Ganze
24 Stunden stehen, bringt alsdann die Masse in eine tubulirte Re-

orte und destillirt vorsichtig, bis sie anfängt sich aufzublähen und zu verkohlen. Man sammelt die Destillationsproducte in einer, den Retortenhals luftdicht umschliessenden, gut abgekühlten, tubulirten Vorlage, die durch eine im Tubulus befestigte Glasröhre mit einem Kalilauge enthaltenden Gefässe communicirt. Da sowohl bei dieser Destillation, wie bei den späteren Rectificationen Acroleïndämpfe entweichen, so muss man alle diese Operationen im Freien oder unter einem gut ziehenden Rauchfange vornehmen.

In der Vorlage befinden sich zwei Flüssigkeitsschichten, die stark nach Acroleïn riechen, eine leichtere wässerige und eine schwerere im Wasser unlösliche. Man übersättigt die darin enthaltenen Säuren durch allmäliges Eintragen von Kalkmilch oder Kalilauge, wodurch zugleich das Acroleïn zerstört wird, und trennt alsdann die wässerige Schicht von der darunter befindlichen unlöslichen Flüssigkeit.

Die erstere wird mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung filtrirt und rasch verdampft. Was zurückbleibt, enthält neben verschiedenen sehr flüchtigen Substanzen Lipylbromdioxyd.

Die andere, in Wasser unlösliche Flüssigkeitsschicht lässt man noch einige Stunden über festem Aetzkali stehen; sie besteht hauptsächlich aus Lipylbromdioxyd und Lipyldibromoxydhydrat.

Die bei jener Destillation in der Retorte zurückbleibenden Substanzen versetzt man mit Wasser, übersättigt mit kohlensaurem Kali, und schüttelt wiederholt mit Aether. Die Klärung des Aethers geschieht langsam, und es bedarf dazu grosser Quantitäten desselben, da die damit behandelte Masse teigartig und fast gelatinös ist. Man vereingt die verschiedenen ätherischen Auszüge, filtrirt, destillirt den Aether im Wasserbade ab und erhitzt den Rückstand zur völligen Austreibung des Aethers zuletzt in einer Abrauchschale auf 100° C. Man erhält so ein drittes Product, welches Lipylbromdioxydhydrat und Lipyldibromoxydhydrat nebst verschiedenen anderen Substanzen enthält.

Diese verschiedenen Producte unterwirft man einer Reihe fractionirter Destillationen, anfangs unter gewöhnlichem Luftdruck, hernach im luftverdünnten Raume, und verfährt dabei wie folgt: Man sucht zunächst annähernd zu ermitteln, bei welchen Temperaturen die Hauptbestandtheile der Producte sieden, dadurch nämlich, dass man fractionirt destillirt, und von 10 zu 10 Grad das Uebergehende gesondert auffängt. Aus einer Vergleichung der verschiedenen Mengen dieser einzelnen Destillate ergiebt sich, bei welchen Temperaturen von dem einen und anderen Gemengtheil am meisten übergegangen ist. Man vermischt nun mit jedem dieser Hauptproducte diejenigen Destillate, welche bei etwas niederer und etwas höherer Temperatur übergegangen sind, und unterwirft jede dieser Mischungen einer neuen Destillation. Hierbei sieht man, dass die verschiedenen Flüssigkeiten nur eine Zeitlang einen ziemlich constanten Siedepunkt haben, der jedoch unter der Temperatur liegt, bei welcher zuerst die Gemengtheile der verschiedenen Mischungen übergegangen

waren. Was so bei einer einigermaassen constanten Temperatur abdestil-lirt, wird gesondert aufgefangen.

Von den neben jenen erhaltenen, intermediären Destillaten von noch nicht constantem Siedepunkte vereinigt man diejenigen, deren Siedetem-peratur dem der bereits gesonderten Producte von constanter Siedetem-peratur nahe liegen, und erhält dann daraus von letzteren durch aber-malige Rectification neue Quantitäten, die man den schon gewonnenen Producten von gleichem Siedepunkte hinzufügt.

Jedes dieser flüchtigeren Destillate von einigermaassen beständigem Siedepunkte wird nun aufs Neue destillirt, und dabei das, was bei con-stanter Temperatur übergeht, gesondert aufgefangen. Zur völligen Rein-darstellung erscheint es zweckmässig, diese Producte noch einmal zu rectificiren.

In Folge jener Operationen erhält man hauptsächlich eine bei 13[illegible] C. siedende Flüssigkeit, das Lipylbromdioxyd, und eine andere, welche [illegible] 219° C. siedet, das Lipyldibromoxydhydrat. Obschon diese beiden Ver-bindungen in reichlicher Menge in den ursprünglichen Producten enthal-ten sind, so würde man doch durch nur einmalige Destillation derselben sehr wenig davon gewinnen. — Noch ist zu bemerken, dass man bei obigen Operationen, noch oder überhaupt vor jeder Destillation, die be-treffenden Producte jedesmal mit festem Kali behandeln muss, um Wasser, Acroleïn und Bromwasserstoffsäure zu entfernen.

Bei jener über freiem Feuer bewirkten Destillation darf die Tempe-ratur der siedenden Flüssigkeiten 240° C. niemals übersteigen, da die Bromlipylverbindungen, über diese Grenze hinaus erhitzt, sich zersetzen. Man muss daher die bei der früheren Destillation in der Retorte zurück-bleibenden Producte von höherem Siedepunkt, nachdem man sie zuvor mit Kali neutralisirt, dann durch Aether ausgezogen und den Aether wieder verdampft hat, im luftverdünnten Raume destilliren.

Dies geschieht am besten in einer dickwandigen tubulirten Retorte von etwa $^1/_4$ Liter Inhalt, die in ein Oelbad taucht, und deren Hals mit einer tubulirten Vorlage luftdicht verbunden ist. Letztere communicirt durch eine im Tubulus luftdicht eingesetzte Röhre mit der Luftpumpe, oder besser, um den Druck zu reguliren, mit einer auf den Teller der Pumpe stehenden weiten Glocke. Es ist ausserdem zweckmässig, zwischen beide noch ein paar U-förmig gebogene, mit Stücken von Kalihydrat gefüllte Röhren einzuschalten, um die entweichenden sauren Dämpfe zurückzu-halten.

Es genügt, und ist am zweckmässigsten, den Raum nur bis auf 10 Millimeter Quecksilbersäule zu evacuiren. Bei dieser Verdünnung fangen die unter gewöhnlichem Luftdruck über 240° C. siedenden Pro-ducte, schon bei 120° C. an zu sieden. Was zunächst zwischen 120° und 160° C. übergeht, besteht vorzugsweise noch aus Lipyldibromoxydhydrat, welches durch Rectification über freiem Feuer unter normalem Luftdruck rein erhalten werden kann.

Was dann weiter zwischen 160° und 200° C. überdestillirt, ist ein Gemenge von Lipylbromdioxydhydrat und einer festen weissen phosphorhaltigen Lipylverbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_9Br_2P$. Ueber 200° bis gegen 220° C. gehen syrupartige, nicht weiter bestimmte Flüssigkeiten über, und in der Retorte bleibt zuletzt ein zäher Syrup nebst einer schwarzen krystallinischen Masse zurück, welche letztere Berthelot nach der Formel $C_{36}H_{27}BrO_{14}$ zusammengesetzt gefunden, und *Bromhydrine hexaglycérique* genannt hat.

Lipylbromdioxydhydrat.

Monobromhydrin (Berthelot).

Zusammensetzung: $C_6H_7BrO_4 = (C_6H_5)BrO_2 . 2HO$. — Es ist ein neutrales, in Aether lösliches Oel von penetrantem und aromatischem Geschmack, siedet unter einem Druck von 10 Millimeter Quecksilbersäule bei 180° C.

Man gewinnt es aus dem, wie vorhin angegeben, im stark luftverdünnten Raume zwischen 160° und 200° C. übergehenden Producte. Letzteres wird, nachdem man den grössten Theil der schon erwähnten, darin aufgelösten festen weissen Lipylphosphorverbindung durch Erkälten hat auskrystallisiren lassen, wiederholt im luftverdünnten Raume (unter 10 Millimeter Druck) destillirt, bis man eine Flüssigkeit mit constantem Siedepunkt (von 180° C.) erhält. Es bleibt immer schwer, dasselbe von den begleitenden analogen Verbindungen völlig zu trennen.

Das Lipylbromdioxydhydrat erleidet durch Erhitzen auf freiem Feuer bei gewöhnlichem Luftdruck eine Zersetzung, und entwickelt dann einen sehr unangenehmen Geruch. Mit wässeriger Kalilauge anhaltend auf 100° C. erhitzt, verwandelt es sich in Bromkalium und Glycerin.

Lipylbromdioxyd.

Epibromhydrin (Berthelot).

Zusammensetzung: $(C_6H_5)BrO_2$.

Das Lipylbromdioxyd, dessen Darstellung zuvor beschrieben wurde, ist eine leicht bewegliche neutrale, in Aether lösliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und penetrantem Geschmack, siedet bei 138° C., hat 1,615 specif. Gewicht bei 14° C.; seine bei 178° C. bestimmte Dampfdichte ist gleich 5,78 gefunden (berechnet 4,66). — Es ist isomer mit Propioxylbromür.

Wässerige Kalilauge zersetzt es bei anhaltendem Erhitzen auf 100° C. in Glycerin und Bromkalium. Dieselbe Zersetzung, aber viel leichter, bewirkt feuchtes Silberoxyd bei 100° C. — Fünffach-Bromphosphor ver-

wandelt es in Lipyltribromid. Gleichzeitig entsteht durch partielle Zersetzung des Lipylbromdioxyds neben einer schwarzen Materie eine Mischung verschiedener Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd (78 Volumprocente) mit kleinen Mengen Kohlensäure, Wasserstoff und Propylengas.

Lipyldibromoxydhydrat.

Dibromhydrin (Berthelot).

Zusammensetzung: $C_6H_6Br_2O_2 = (C_6H_5)Br_2O . HO$.

Seine Darstellung ist oben beschrieben. Es ist eine neutrale, in Aether lösliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, dem des Lipyldichloroxydhydrats ähnlich, siedet bei 219° C., hat 2,11 specif. Gewicht bei 18° C. Durch anhaltendes Erhitzen mit Kalilauge auf 100° C. liefert es Glycerin und Bromkalium. — Fünffach-Bromphosphor verwandelt es in Lipyltribromid. — Metallisches Zinn zersetzt es bei 140° C. unter Bildung von Bromzinn und einer eigenthümlichen, in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen Substanz, welche Zinn enthält, übrigens noch nicht näher untersucht ist.

Leitet man einen Strom von Ammoniakgas in reines Lipyldibromoxydhydrat, so bildet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag; alsbald tritt Erhitzung und Färbung der Masse ein, und man erhält schliesslich ein Gemenge von Bromammonium und eine in Wasser, Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure unlösliche Verbindung. Letztere, welche man durch Behandlung jener Masse mit Wasser, Alkohol und Aether als eine feste, amorphe, mehr oder weniger gefärbte Substanz erhält, hat nach Berthelot folgende Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}BrNO$. Sie lässt sich als eine Verbindung von Lipylbromdioxyd mit Lipylamidodioxyd betrachten $= (C_6H_5)BrO_2 + (C_6H_5)(H_2N)O_2$. Ihre Entstehung wird durch die Gleichung: $2\,[(C_6H_5)Br_2O\ .\ HO] + 4\,H_3N = [(C_6H_5)BrO_2 + (C_6H_5)(H_2N)O_2] + 3\,H_4NBr$, interpretirt. — Durch Erhitzen verbreitet sie einen Geruch nach verbranntem Horn und verkohlt. Mit Kalilauge erhitzt, giebt sie Ammoniak aus. Heisse Salpetersäure verwandelt sie in einen gelben, wahrscheinlich nitrirten Körper.

Anders verhält sich das Lipyldibromoxydhydrat gegen Ammoniakgas, wenn man es, in absolutem Alkohol gelöst, dem letzteren darbietet. Es bildet sich dann Bromammonium und die Bromwasserstoffsäureverbindung von Lipylamidodioxyd (s. d. S. 844).

Lipyltribromid.

Tribromhydrin (Berthelot).

Zusammensetzung: $(C_6H_5)Br_3$.

Es ist eine schwere, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, welche bei gegen 180° C. siedet und unverändert überdestillirt. In Berührung

mit Wasser erleidet es allmälig eine Zersetzung, mit feuchtem Silberoxyd verwandelt es sich bei 100° C. in Bromsilber und Glycerin.

Es entsteht durch Behandlung von Lipylbromdioxyd oder von Lipylbromoxydhydrat mit Fünffach-Bromphosphor nach folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{(C_6 H_5) Br O_2}_{\text{Lipylbromdioxyd}} + P Br_5 = \underbrace{(C_6 H_5) Br_3}_{\text{Lipyltribromid}} + P O_2 Br_3$$

$$\underbrace{(C_6 H)_5 Br_2 O . HO}_{\text{Lipyldibromoxydhydrat}} + P Br_5 = \underbrace{(C_6 H_5) Br_3}_{\text{Lipyltribromid}} = P O_2 Br_3 + HBr$$

Die Mischung des einen oder andern mit Bromphosphor wird destillirt, das Product mit Wasser behandelt, um das gebildete Phosphoroxybromid und den unveränderten Bromphosphor zu zerstören, und das Ungelöste rectificirt. Was zwischen 175° und 180° C. übergeht, ist Lipyltribromid. Später bei 210° C. destillirt noch eine zweite, mit feuchtem Silberoxyd ebenfalls Glycerin liefernde Substanz über, welche nach der Formel $C_6 H_7 Br_2 O_2$ zusammengesetzt ist, und die man entweder als das Dihydrat vom Lipyltribromid $= (C_6 H_5) Br_3 + 2 HO$, oder als eine Verbindung von Bromwasserstoffsäure mit Lipyldibromoxydhydrat $= (C_6 H_5) Br_2 O . HO + HBr$ betrachten kann.

Mit dem Lipyltribromid isomer, aber nicht identisch, sind noch drei andere Verbindungen, von denen nur eine, nämlich das Product der Einwirkung von Brom auf Allyljodür, fähig ist, durch geeignete Behandlung mit Silberoxyd Glycerin zu liefern. Diese von Wurtz (Annales de Chimie et de Phys. [3] Bd. 51. S. 91) Allyltribromür, von Berthelot und Luca (Annales de Chimie et de Phys. [3] Bd. 52. S. 441) Isotribromhydrin genannte Verbindung entsteht nach Ersterem, wenn man zu Allyljodür in einem langhalsigen, mit Kältemischung umgebenem Kolben die anderthalbfache Gewichtsmenge Brom bringt, und zwar in kleinen Portionen einträgt. Nach einem bis zwei Tagen findet man unter der Flüssigkeit Jod krystallinisch ausgeschieden, von dem man jene durch einen Asbest enthaltenden Trichter abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Kalilauge und hernach mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Da sich die Flüssigkeit während dieser Destillation braunschwarz färbt und eine Menge Joddämpfe ausgiebt, so hat man sie aufs Neue mit Kalilauge und Wasser zu behandeln und noch einmal zu destilliren. Was zwischen 200° und 220° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen. Dies ist ein roth gefärbtes Liquidum, welches, wenn man es längere Zeit einer Temperatur von 0° C. aussetzt, zum grössten Theile krystallinisch erstarrt. Die von der rothen Mutterlauge getrennten Krystalle schmilzt man und destillirt aufs Neue, wobei die zuerst übergehenden, noch roth gefärbten Tropfen beseitigt werden.

Man erhält so das sogenannte Dreifach-Bromallyl als eine vollkommen farblose, neutrale Flüssigkeit von 2,436 specif. Gewicht bei 23° C., die bei 218° C. siedet, und unter + 10° C. erstarrt. Bei langsamem Erkalten schiesst es in grossen glänzenden Prismen an, die bei + 16° C. wieder schmelzen. Wie man sieht, besitzt es ganz andere Eigenschaften, wie das isomere Lipyltribromid. Alkoholische Kalilauge verwandelt es ausserdem in eine ätherartige, nicht weiter geprüfte Flüssigkeit, welche bei 135° C. siedet.

Durch achttägiges Erhitzen einer breiartigen Mischung desselben mit der angemessenen Quantität essigsaurem Silberoxyd und Essigsäurehydrat wird es in Bromsilber und neutrales essigsaures Lipyloxyd $(C_6H_5)O_3 \, . \, 3\, C_4H_3O_3$, verwandelt, woraus dann leicht das Glycerin zu regeneriren ist. — Von **Natrium** wird es unter Bildung von Bromnatrium leicht zersetzt. Um ihm aber alle drei Bromatome zu entziehen, bedarf es sehr lange fortgesetzter Behandlung mit jenem Metalle. Man erhält dann schliesslich Allyl, aber immer nur in verhältnissmässig geringer Menge, während die isomere Chlorverbindung des Lipyls, das Lipyltrichlorid, seine drei Chloratame mit Leichtigkeit an Natrium abgiebt und eine reichliche Menge Allyl erzeugt.

Die Verschiedenheit der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens beim Lipyltribromid und obiger aus dem Allyljodür erhaltenen isomeren Bromverbindung ist dadurch zu erklären, dass in jenem die drei Bromatome gleichwerthig sind, in letzter Substanz aber zwei Bromatome andere Functionen haben, als das dritte. Die Frage, ob beide Verbindungen dasselbe Radical, nämlich Lipyl oder das wahrscheinlich damit identische sauerstofffreie Radical der Propionsäure: $C_6H_5 = (C_4H_5)C_2$, enthalten, ist unentschieden. Jedenfalls ist mit letzterem das sonst gleich zusammengesetzte Radical der Allylverbindungen **nicht** identisch. Das Allyl ist ein Alkoholradical, das Propionyl ein Säureradical, ersteres ist einatomig, letzteres dreiatomig, jenes enthält, wie alle Alkoholradicale, 2 At. Wasserstoff in anderer Verbindungsweise als die übrigen, wie die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$ ausspricht, in diesem sind die fünf Wasserstoffatome als nahezu gleichwerthig anzunehmen, wie die rationelle Formel $(C_4H_5)C_2$ ausdrückt.

Bei der Einwirkung des Broms auf Allyljodür: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}J$, wird wahrscheinlich zuerst das Jod durch 1 At. Brom substituirt und Allylbromür $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, Br$, erzeugt. Da nun aber die Sättigungscapacität des Carbonylradicals durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff (in der Kohlensäure) und so hier durch die Vereinigung mit 1 At. Vinyl (C_4H_3), 2 At. Wasserstoff und 1 At. Brom erschöpft ist, so ist nicht anzunehmen, dass bei der Umwandlung dieses Allylbromürs in die obige, dem Lipyltribromid isomere Verbindung sich dem einen Bromatom noch zwei andere

gleichwerthige hinzugesellen, ohne dass eine moleculare Aenderung in der Gruppirung der übrigen Bestandtheile erfolgt. Ich halte es für am wahrscheinlichsten, dass in dem Allylbromür: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2Br$, unter dem Einfluss des Broms die zwei selbständigen Wasserstoffatome sich den drei Wasserstoffatomen des einatomigen Vinyls in der Weise innig zugesellen, dass daraus das einatomige Aethyl wird, dass also aus dem Allyl: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$, Propionyl: $(C_4H_5)C_2$, hervorgeht.

Der Platz nun, welchen in dem Allyl die beiden Wasserstoffatome einnahmen, bleibt nicht unausgefüllt; denn gerade diesen Platz nehmen die beiden Bromatome ein, welche zu der Verbindung hinzutreten. Wir haben uns demnach die resultirende Bromverbindung nach der Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}C_2Br$, oder, wie ich es vorziehe sie zu schreiben, $= (C_4H_5)C_2Br_2, Br$ zusammengesetzt zu denken, d. h. als das Monobromid des bromhaltigen einatomigen Radicals $(C_4H_5)C_2Br_2$, in welchem diese beiden Bromatome denselben Werth haben, wie in dem Propioxyl: $(C_4H_5)C_2O_2$, die zwei Sauerstoffatome. Ich will sie mit dem Namen Propionyldibromobromid bezeichnen.

Wenn das Propionyldibromobromid durch Natrium zerlegt wird, so erstreckt sich dessen reducirende Wirkung vielleicht zuerst auf die beiden Bromatome, die den Platz von jenen zwei Wasserstoffatomen einnehmen, und an ihre Stelle treten dann sogleich die beiden Wasserstoffatome zurück, so dass nun aus $(C_4H_5)C_2Br_2, Br$ wieder $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2Br$, d. i. Allylbromür, wird. Dadurch, dass das Natrium dann auch diesem noch das Brom entzieht, wird zuletzt Allyl frei.

Mit dem Propionyldibromobromid ist, wie ich glaube, die zwar noch nicht dargestellte, aber sicher existirende Verbindung identisch, welche aus dem Propylbromür in Folge der Substitution zweier Wasserstoffatome durch zwei Bromatome hervorgeht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2Br}_{\text{Propylbromür}} + 4\ Br = \underbrace{(C_4H_5)C_2Br_2, Br}_{\substack{\text{Propionyldibromobromid}\\\text{(Dibrompropylbromür)}}} + 2\ HBr.$$

Eine dritte isomere Substanz ist die von dem Propylengas: C_6H_6, und durch directe Behandlung desselben mit Brom derivirende Bromverbindung: $C_6H_5Br_3$. — Abweichend von den Ansichten, welche ich S. 308 ff. über die chemische Constitution des Propylens (Allylwasserstoffs) und seiner Derivate ausgesprochen habe, und mit Bezugnahme auf die S. 738 ff. gegebenen Erörterungen, glaube ich, dass man dieser vom Propylen abstammenden Bromverbindung eine ähnliche rationelle Zusammensetzung zusprechen muss, wie dem auf ganz analoge Weise aus dem Aethylen her-

vorgehenden Chloräthylenchlorid: $C_4 H_3 Cl_3 = \left(C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix}\right) \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \Big\} C_2, Cl_2$, welche in der Formel: $\left(C_4 \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br \end{Bmatrix}\right) \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \Big\} C_2, Br_2$, einen symbolischen Ausdruck findet.

Aus diesem Brompropylenbromid ist bislang weder eine Lipylverbindung, noch auch eine Allylverbindung dargestellt worden, und es beruht demnach die Meinung, dass sich das Senföl (Allylrhodanür) künstlich aus dem von Amyloxydhydrat derivirenden Propylen erzeugen lasse, auf einem Irrthume, der eben dadurch veranlasst wurde, dass man das Allyljodür, welches wie Zinin und gleichzeitig Berthelot und Luca gefunden haben, durch Behandlung mit Rhodankalium, sich in Senföl verwandelt, für einen Abkömmling des Propylens gehalten hat. Was bislang mit dem Namen Jodpropylen bezeichnet wurde, ist Allyljodür; das eigentliche Jodpropylen, nämlich die Verbindung, welche aus dem Propylenjodid: $\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix} \Big\} C_2 J_2$, durch Austritt von 1 At. Wasserstoff und 1 At. Jod entstehen muss, und dem Jodäthylen: $\left(C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ J \end{Bmatrix}\right) \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \Big\} C_2$, entspricht, hat die Zusammensetzung: $\left(C_4 \begin{Bmatrix} H_4 \\ J \end{Bmatrix}\right) \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \Big\} C_2$, und enthält demnach die Elemente in ganz anderer Verbindungsweise, wie das isomere Allydjodür: $\begin{matrix} C_4 H_3 \\ H_2 \end{matrix} \Big\} C_2, J$. Jenes ist auf den Typus Kohlenoxyd, diese auf die Kohlensäure zurückzuführen.

Dass aus obiger vom Propylen abstammenden, dem Lipyltribromid isomeren Bromverbindung durch Silberoxyd oder Silbersalze Lipyloxydverbindungen nicht entstehen, kann durchaus nicht befremden, wenn man sie nach der Formel: $\left(C_4 \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br \end{Bmatrix}\right) \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \Big\} C_2, Br_2$ zusammengesetzt betrachtet. Diese Zusammensetzung lässt dagegen vermuthen, dass dieselbe durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd in Bromsilber und essigsaures Brompropylenoxyd, $= \left(C_4 \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br \end{Bmatrix}\right) \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \Big\} C_2 O_2 \,.\, 2\, C_4 H_3 O_3$, übergeht, gleich wie das Propylenbromid unter gleichen Verhältnissen essigsaures Propylenoxyd liefert (s. d. a. a. O.).

Ausser den obigen Chlor- und Bromverbindungen des Lipyls haben Berthelot und Luca noch folgende drei Verbindungen beschrieben, welche jene beiden Elemente zugleich enthalten. Diese sind das Lipylchlorbromoxyd in Verbindung mit Essigsäure, das Lipyldichlorbromid und das Lipyldibromchlorid.

Essigsaures Lipylchlorbromoxyd.

Acetochlorhydrobromhydrin (Berthelot). — Zusammensetzung: $(C_6H_5)ClBrO \cdot C_4H_3O_3$. — Es entsteht durch Behandlung von Glycerin mit einer Mischung gleicher Aequivalente von Acetoxylchlorid und Acetoxylbromid in gleicher Weise, wie S. 832 beim basischessigsauren Lipylchlordioxyd beschrieben ist.

Das reine Product ist ein neutrales, farbloses Liquidum, welches durch das Licht schwach gefärbt wird. Es besitzt einen schwachen Geruch, welcher an den des Essigäthers und zugleich an den des Aethylenbromids erinnert, siedet bei 228° C. und lässt sich unverändert überdestilliren. — Das Lipylchlorbromoxyd und dessen Hydrat sind noch nicht dargestellt worden.

Lipyldichlorbromid.

Bromhydrodichlorhydrin (Berthelot). — Zusammensetzung: $(C_6H_5)Cl_2Br$. — Es entsteht durch Behandlung von Lipyldichloroxydhydrat mit Fünffach-Bromphosphor auf gleiche Weise, wie beim Lipyltribromid, S. 839, angegeben ist. Durch wiederholte Rectificationen des Products erhält man es als eine bei 176° C. siedende, neutrale, schwere Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd auf 100° C. langsam in Glycerin übergeht. Dabei wird etwas Kohlensäure frei; ausserdem haben Berthelot und Luca die Bildung von in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallblättchen beobachtet, welche sie für propionsaures Silberoxyd halten. Die Entstehung dieses Salzes wird durch nachstehende Gleichung erklärt:

$$\underbrace{(C_6H_5)Cl_2Br}_{\text{Lipyldichlorbromid}} + 4\,AgO = \underbrace{AgO \cdot (C_4H_5)C_2O_2, O}_{\text{propionsaures Silberoxyd}} + 2\,AgCl + AgBr.$$

Lipyldibromchlorid.

Chlorhydrodibromhydrin (Berthelot). — Zusammensetzung: $(C_6H_5)Br_2Cl$. — Es ist eine neutrale, schwere Flüssigkeit, die bei 200° C. siedet, und sich unverändert destilliren lässt, auch wie die vorige Verbindung durch Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd auf 100° C. Glycerin reproducirt. — Seine Bildungsweise ist der des Lipylbromdichlorids analog. Es entsteht durch Behandlung von Lipyldibromoxydhydrat mit Fünffach-Chlorphosphor nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_6H_5)Br_2O \cdot HO}_{\text{Lipyldibromoxydhydrat}} + PCl_5 = \underbrace{(C_6H_5)Br_2Cl}_{\text{Lipyldibromchlorid}} + HCl + (PO_2)Cl_3.$$

Von den Jodverbindungen des Lipyls ist bis jetzt weder ein Lipyljoddioxydhydrat, noch ein Lipyldijodoxydhydrat, noch auch ein Lipyltrijodid dargestellt, die einzige bekannte, dahin gehörende Substanz ist das sogenannte Jodhydrin: $C_{12}H_{11}JO_6$, welches als eine salzartige Verbindung von Lipyloxyd mit 1 At. Lipyljoddioxyd und 1 At. Wasser betrachtet werden kann, worin das Lipyljoddioxyd für 2 At. Wasser fungirt.

Lipyloxyd-Lipyljoddioxyd-Hydrat.

Jodhydrin (Berthelot). — Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}JO_6$ $= (C_6H_5)O_3 \cdot \left\{\begin{matrix}(C_6H_5)JO_2 \\ HO\end{matrix}\right.$ — Es ist eine goldgelbe, syrupartige Flüssigkeit von süssem Geschmack und 1,783 specif. Gewicht. Es löst ¹/₁ seines Volumens Wasser auf, ist aber selbst unlöslich in Wasser; in Alkohol, selbst verdünnten, und in Aether ist es leicht löslich.

Jener Körper wird erhalten, wenn man Glycerin mit jodwasserstoffsaurem Gas sättigt, und dann in einer hermetisch verschlossenen Röhre 40 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Das Product wird mit Kalilauge geschüttelt, um die überschüssige Säure zu binden, und darauf mit Aether extrahirt, welcher die gebildete Jodverbindung auflöst, die dann beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt.

Wässerige Kalilauge zersetzt die Verbindung bei 100° C. sehr langsam. Berthelot und Luca fanden, dass erst nach 120 Stunden langer Einwirkung alles Jod daraus eliminirt war und sie erhielten neben Jodkalium und Glycerin eine jodfreie, ziemlich flüchtige, in Aether lösliche, und dadurch leicht zu reinigende Flüssigkeit, welche nach der Formel $C_6H_5O_3$ zusammengesetzt und, wie es scheint, Lipyloxyd ist.

Lipylamidodioxyd.

Glyceramin (Berthelot). —

Zusammensetzung: $C_6H_7NO_2 = (C_6H_5)(H_2N)O_2$.

Es ist eine in Wasser und Aether leicht lösliche Flüssigkeit mit basischen Eigenschaften, die sich aus der bromwasserstoffsauren Verbindung auf Zusatz von höchst concentrirter Kalilauge ölartig abscheidet, aber beim Vermischen mit Wasser sogleich wieder in Lösung geht. Durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Aether wird es derselben nicht entzogen. — Es ist isomer mit Propioxylamid.

Die bromwasserstoffsaure Verbindung des Lipylamidodioxyds $(C_6H_5)(H_2N)O_2$, HBr, erhält man zugleich mit Bromammonium durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die (absolut) alkoholische

Lösung des S. 838 beschriebenen Lipyldibromoxydhydrats, nach folgender Gleichung*):

$$\underbrace{(C_8H_5)Br_2O\,.\,HO}_{\text{Lipyldibromoxyd-hydrat}} + 2\,H_3N = \underbrace{(C_6H_5)(H_2N)O_2,\,HBr}_{\text{Bromwasserstoff-Lipyl-amidodioxyd.}} + H_4NBr$$

Um aus jener die Chlorwasserstoff-Verbindung und das Platindoppelsalz zu gewinnen, verfährt man auf folgende Weise. Das gesammte Product der Einwirkung von Ammoniakgas auf Lipyldibromoxydhydrat wird mit Alkohol behandelt, die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher daraus hauptsächlich noch etwas unverändertes Lipyldibromoxydhydrat aufnimmt. — Den in Aether unlöslichen Theil behandelt man mit rauchender Salzsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne, löst wieder in rauchender Salzsäure und dampft abermals zur Trockne, um die Bromwasserstoffsäure vollständig auszutreiben. Nach jedesmaligem Eindampfen wäscht man den Rückstand mit etwas Aether. Schliesslich digerirt man denselben mit absolutem Alkohol, um das gebildete Chlorwasserstoff-Lipylamidodioxyd, welches sich darin freilich nur langsam und schwierig löst, vom grössten Theile des beigemengten Chlorammoniums zu trennen.

Die filtrirte alkoholische Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Alkohol gelöst und diese Flüssigkeit mit Platinsolution versetzt. Es entsteht sogleich ein Niederschlag von Platinsalmiak, von dem sich nachher beim Eindampfen der Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure anfangs noch etwas abscheidet. Wird darauf bei gehöriger Concentration, die vom Platinsalmiak klar abgegossene Lösung mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether versetzt, so fällt das Platindoppelsalz der Chlorwasserstoff-Verbindung des Lipylamidodioxyds in kleinen orangegelben Körnern nieder. Dasselbe ist nach der Formel $(C_6H_5)(H_2N)O_2, HCl + PtCl_2$ zusammengesetzt. Beim Erhitzen bläht es sich ausserordentlich stark auf, und man erhält ein Gemenge von Platin und Kohle, welche letztere dann mit einem Male verbrennt. Ich habe schon erwähnt, dass Berthelot und Luca

---

*) Berthelot und Luca (*Annales de Chimie et de Phys.* [3] Bd. 48, S. 318) nehmen in dieser Bromwasserstoffverbindung des Lipylamidodioxyds (ihrem bromwasserstoffsauren Glyceramin) wie auch im Glyceramin selbst 2 At. Wasser mehr an, als obige Formeln enthalten. Dies beruht wohl auf einem Irrthume, der sich schon in der Gleichung findet, durch welche sie die Zersetzung des Lipyldibromoxyds durch Ammoniak interpretiren. Auch stimmen die von ihnen mitgetheilten Resultate der Analyse des Platindoppelsalzes der Chlorverbindung weit besser mit der Formel: $(C_6H_5)(H_2N)\,O_2$, $HCl + PtCl_2$, als mit der von ihnen gegebenen Formel $C_6H_9NO_4 . HCl, PtCl_2$, welche wiederum die Elemente von 2 At. Wasser mehr enthält.

in der Zusammensetzung dieses Platindoppelsalzes die Elemente von zwei Atomen Wasser mehr annehmen. Nach ihrer Formel müsste dasselbe enthalten 12,2 % C, 3,3 % H, 4,7 % N und 33,3 % Pt. Damit stimmen ihre analytischen Resultate: 13,0 % C, 2,9 % H, 4,6 % N und 32,9 % Pt schlecht überein. Die Analyse hat namentlich 0,4 % Wasserstoff weniger, und 0,8 % Kohlenstoff mehr gegeben, als die nach jener Formel berechnete Zusammensetzung erheischt.

Aus unserer Formel $(C_6H_5)H_2NO_2,HCl + PtCl_2$, berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung: 13,0 % C, 2,9 % H, 5,0 % N und 35,1 % Pt. Wie man sieht, stimmt hiermit der gefundene Kohlenstoff und Wasserstoff genau überein; nur im Platingehalt zeigt sich eine grosse Differenz von über 3 Procent, welche weniger gefunden sind, als hätte erhalten werden müssen. Ich bin überzeugt, dass diese Differenz in einem Verlust bei der Bestimmung des Platingehaltes ihren Grund hat. Denn da Berthelot und Luca selbst angeben, dass das Salz sich beim Erhitzen stark aufblähe, und dass hernach die Kohle in einem Moment abbrenne, so scheint es mir kaum möglich, den Platingehalt durch Erhitzen des Salzes ohne erheblichen Verlust zu bestimmen.

Buttersäure.

Propylcarbonsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_8H_7O_3 = HO . (C_6H_7)C_2O_2,O$.

Die Buttersäure ist eine farblose, leicht bewegliche, ölartige Flüssigkeit von stark saurem Geruch und Geschmack. Frisch bereitet, riecht sie der Essigsäure nicht unähnlich, und verbreitet noch nicht in dem Maasse den widerwärtigen Geruch nach ranziger Butter und Schweiss, den sie beim längeren Stehen an der Luft und namentlich bei Berührung mit der Epidermis annimmt. Sie greift die Haut an wie starke Säuren, und erzeugt auf der Zunge einen weissen Fleck. Ihr specif. Gewicht beträgt 0,974 bei 15° C. (H. Kopp), ihre Dampfdichte ist gleich 3,3, sie siedet constant bei 157° C. (H. Kopp), verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Bei — 20° C. bleibt sie noch flüssig, krystallisirt aber, durch ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether erkältet, in wasserhellen breiten Blättern. — Sie ist mit Wasser mischbar, wird aber aus dieser Lösung durch Kochsalz und andere Salze, auch durch starke Säuren, am vollständigsten durch Chlorcalcium als leichtere Oelschicht ausgeschieden. Auch mit Alkohol und Holzgeist lässt sie sich leicht mischen. Sie ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme.

Die Buttersäure findet sich fertig gebildet in der Natur sowohl im freien Zustande, wie auch an Basen gebunden. Sie ist ferner ein häufiges Umsetzungsproduct verschiedener organischer Substanzen und wird am leichtesten durch Gährung der Milchsäure gewonnen.

Nach Pelouze besteht die saure Flüssigkeit, welche die Laufkäfer, namentlich *Carabus niger* und *Carabus auratus*, durch den After ausspritzen, wenn sie gereizt werden, aus Buttersäure; sie findet sich ferner neben anderen flüchtigen und fetten Säuren im Schweiss, in reichlicher Menge im Johannisbrod (Redtenbacher erhielt aus 5 Pfund Johannisbrod durch Destillation mit etwas Schwefelsäure gegen 16 Grm. reine Buttersäure). — Ausserdem ist Buttersäure gefunden in der aus zerhacktem Fleisch des Menschen und verschiedener Thiere aussgepressten Fleischflüssigkeit, in mancher Magenflüssigkeit, im rohen Bernsteinöl, in dem bei der Destillation verschiedener ätherischer Oele übergehenden Wasser, im Leberthran u. a. m. Endlich ist die Buttersäure neben anderen fetten Säuren, Caprinsäure, Capronsäure, Palmitinsäure ff., in der Butter der Kuh- und Ziegenmilch enthalten, und zwar in Verbindung mit Lipyloxyd, von welchem sich jene Säuren durch Verseifen, d. h. durch Kochen mit einem Alkali, trennen und auf diese übertragen lassen. Uebrigens ist ihre Reindarstellung aus der Butter und namentlich die Trennung von den anderen Säuren schwierig und umständlich. Die an und für sich geruchlose Verbindung der Buttersäure mit Lipyloxyd erfährt beim Stehen an der Luft, namentlich in der Wärme, eine Zersetzung, wodurch Buttersäure frei wird, die dann der Butter den bekannten ranzigen Geruch und Geschmack ertheilt. Möglicher Weise rührt auch die beim Stehen der Butter sich bildende freie Buttersäure, zum Theil wenigstens, von noch beigemengter, durch Wasser nicht vollständig entfernter Milchsäure her, welche, wie schon erwähnt, durch Gährung in Buttersäure übergeht.

Die Buttersäure bildet sich durch Oxydation verschiedener Substanzen, so durch Destillation von Fibrin und anderer Blutbilder mit Braunstein und Schwefelsäure (vergl. S. 810), von Coniin mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, durch Kochen der Oelsäure mit Salpetersäure, und findet sich dann zugleich mit den verwandten Säuren unter den flüchtigen Destillationsproducten verschiedener Körper. — Nicht minder häufig tritt die Buttersäure als ein Product der Fäulniss oder Gährung auf, und namentlich da, wo Milchsäure vorhanden ist oder sich bilden kann.

Die einfachste und ergiebigste Methode der Darstellung der Buttersäure besteht nach Pelouze und Gélis darin, dass man Zucker in Milchsäure und diese durch Gährung sogleich weiter in jene Säure übergehen lässt. Dieses Verfahren ist später in einigen Punkten von Bensch verbessert.

Nach Bensch werden 6 Pfund Rohrzucker und $^1/_2$ Unze Weinsäure in 26 Pfund siedendem Wasser gelöst und einige Tage sich selbst überlassen, während dem der Rohrzucker in Traubenzucker übergeht. Dieser Mischung werden alsdann zwei stinkende alte Handkäse von etwa 4 Unzen Gewicht, nachdem man sie in 8 Pfund abgerahmter, geronnener saurer Milch vertheilt hat, nebst 3 Pfund Schlämmkreide hinzugefügt, und das Gemenge an einen warmen Ort gestellt, so dass die Temperatur der Masse 30° bis 35° C. beträgt. Diese Masse wird täglich mehrere

Male gut umgerührt, sie erstarrt dann meist nach 8 bis 10 Tagen zu einem steifen Brei von milchsaurem Kalk. Lässt man sie dann noch länger bei 35° C. stehen, unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, so wird sie wieder dünnflüssiger, Gasblasen steigen aus der Flüssigkeit auf, und wenn nach 5 bis 6 Wochen die Gasentwickelung aufhört, so ist aller Zucker, resp. Milchsäure, in Buttersäure übergegangen, die sich als buttersaurer Kalk in Lösung befindet. Je grösser die Menge der Flüssigkeit ist, desto schneller geht die Gährung von Statten. Die entweichenden Gase sind Kohlensäure und Wasserstoff. Die Zersetzung der Milchsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{2\,(HO\,.\,C_6H_5O_5)}_{\text{Milchsäure}} = \underbrace{HO\,.\,(C_6H_7)C_2O_3}_{\text{Buttersäure}} + 2\,C_2O_4 + 4\,H.$$

Man mischt die erhaltene Lösung des buttersauren Kalks mit dem gleichen Volumen kalten Wassers und fügt unter Umrühren eine Auflösung von 8 Pfund krystallisirter Soda hinzu. Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird nun bis auf 10 Pfund abgedampft und dann vorsichtig mit 5½ Pfund Schwefelsäure zersetzt, nachdem sie zuvor mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war.

Der grösste Theil der Buttersäure sammelt sich alsdann auf der Oberfläche der Salzlösung als dunkel gefärbte, ölige Schicht an. Man trennt sie durch einen Scheidetrichter von der Lösung des sauren schwefelsauren Natrons, unterwirft letztere, zur Gewinnung der noch darin gelösten Buttersäure, der Destillation, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Natron und scheidet aus dieser Salzlösung, nachdem sie durch Eindampfen gehörig concentrirt ist, die Buttersäure ebenfalls durch Schwefelsäure aus.

Die Gesammtmenge der beiden vereinigten Portionen roher Buttersäure, welche mit dem Wasser immer etwas schwefelsaures Natron aufgelöst enthält, wird destillirt, nachdem man sie mit etwas Schwefelsäure (auf 1 Pfund rohe Buttersäure etwa 1 Unze Schwefelsäure) versetzt hat, um die Abscheidung von neutralem schwefelsaurem Natron zu verhindern, welches heftiges Stossen verursachen würde. — Das Destillat, wasserhaltige Buttersäure, sättigt man mit geschmolzenem Chlorcalcium und unterwirft sie einer nochmaligen Rectification. Zuerst geht verdünnte Buttersäure über, welche Spuren von Salzsäure enthält, hernach die concentrirte Säure, bis zuletzt in der Retorte eine kleine Menge Chlorcalcium und braun gefärbter Buttersäure übrig ist. Es genügt, die concentrirte Säure aus einer tubulirten Retorte mit eingesetztem Thermometer nochmals der fractionirten Destillation zu unterwerfen, um sie von constantem Siedepunkt und chemisch rein zu erhalten.

Es ist nicht rathsam, den rohen buttersauren Kalk mit Salzsäure zu destilliren, weil einerseits starkes Schäumen unvermeidlich ist und die Operation deshalb sehr grosse Gefässe erfordern würde, und weil ferner

die mit übergehende Salzsäure sich sehr schwer von der Buttersäure trennen lässt.

Verwandlungen der Buttersäure. Chlorgas wird von Buttersäure in grosser Menge und unter Zersetzung absorbirt. Bringt man einen Tropfen Buttersäure in einen mit trocknem Chlorgas gefüllten und dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Ballon, so bildet sich Salzsäuregas, eine gelbe chlorhaltige Flüssigkeit und Oxalsäure, welche die Wände des Gefässes krystallinisch überzieht. — Lässt man trocknes Chlorgas in einen mit Buttersäure gefüllten Liebig'schen Kaliapparat eintreten, während intensives Sonnenlicht darauf fällt, so wird das Chlor vollkommen absorbirt, so schnell man es auch einleiten mag. Die Flüssigkeit entwickelt dabei reichliche Mengen von Salzsäuregas und nimmt nach einiger Zeit eine gelbgrüne Farbe an. Wenn dies nach Verlauf einiger Tage langsamer und schwieriger von Statten geht, so erwärmt man auf 80° bis 100° C., und leitet trockne Kohlensäure hindurch, welche die aufgelöste Salzsäure vollständig austreibt. Man erhält so eine farblose zähe Flüssigkeit, die

Dichlorbuttersäure: $HO.\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$. Sie besitzt einen eigenthümlichen, der Buttersäure ähnlichen Geruch, ist schwerer als Wasser und darin fast unlöslich, mit Alkohol leicht mischbar. Sie lässt sich mit einiger Vorsicht grösstentheils unverändert destilliren, doch ist es nie zu vermeiden, dass nicht ein Theil derselben sich dabei zersetzt, was man an dem Freiwerden von Salzsäure erkennt. Diese Zersetzung erfolgt über 164° C. Sie verbrennt mit grün gesäumter Flamme unter Ausgabe von Salzsäure. Von den Alkalien wird sie gelöst und bildet damit in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung des Kalisalzes dichlorbuttersaures Silberoxyd als weissen, schwer löslichen Niederschlag.

Tetrachlorbuttersäure: $HO.\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_4\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$. — Lässt man trocknes Chlorgas auf Dichlorbuttersäure im directen starken Sonnenlichte recht lange einwirken, so verwandelt sich dieselbe, obwohl sehr langsam, in eine krystallinische Verbindung und gesteht zuletzt ganz zu einer weissen festen Masse. Diese feste Substanz ist die Tetrachlorbuttersäure; durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, erhält man sie in weissen, schiefen rhombischen Säulen. Sie riecht der Buttersäure ähnlich, ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 140° C., und destillirt bei höherer Temperatur unverändert über. Von Alkohol und Aether wird sie leicht gelöst, ebenso von Kalilauge, womit sie sich zu einem löslichen Salze vereinigt. Das Silbersalz wird daraus als weisser, schwer löslicher Niederschlag erhalten.

Brom und Jod scheinen die Buttersäure nur wenig zu verändern, auch Salptersäure und Jodsäure wirken in der Kälte nicht darauf ein. — Durch lange fortgesetztes Kochen der Buttersäure mit starker Sal-

petersäure von 1,4 specif. Gewicht wird sie zu Bernsteinsäure oxydirt

$$\underbrace{HO.C_8H_7O_3}_{\text{Buttersäure}} + 6O = \underbrace{2HO.C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2HO.$$

Mit **Schwefelsäure** mischt sie sich unter Wärmeentwickelung, aber ohne Zersetzung, bei 100° C. beginnt sich die Lösung zu färben und giebt bei stärkerem Erhitzen den grössten Theil der Buttersäure wieder aus. Gleichzeitig tritt etwas schweflige Säure auf und die Masse schwärzt sich.

Fünffach-Chlorphosphor verwandelt die Buttersäure in Butyroxylchlorid: $(C_8H_7)C_2O_2,Cl$ (s. d. unten).

Die reine Buttersäure, wie auch die wässerige Lösung derselben leitet den galvanischen Strom äusserst wenig. Dagegen wird eine concentrirte wässerige Lösung von buttersaurem Kali leicht elektrolysirt, wobei sich neben Kohlensäure verschiedene flüchtige, flüssige Producte bilden, unter denen wahrscheinlich auch das Propylradical enthalten ist.

Wasserfreie Buttersäure (**Buttersäureanhydrid**): $(C_8H_7)C_2O_2,O$. Sie ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von starkem, aber nicht so unangenehmem Geruch wie die wasserhaltige Säure besitzt, mehr an den des Buttersäureäthers erinnernd. Sie siedet bei etwa 190° C., hat 0,978 specif. Gewicht bei 12,5° C. Mit Wasser mischt sie sich nicht sogleich, sondern schwimmt auf der Oberfläche als farbloses Oel. Allmälig verbindet sie sich damit zu Buttersäurehydrat und löst sich dann auf. Auch beim Stehen an der Luft wird die wasserfreie Buttersäure allmälig durch Aufnahme von Feuchtigkeit zu wasserhaltiger Säure.

Man erhält die wasserfreie Buttersäure aus buttersaurem Natron und Phosphoroxychlorid, und verfährt bei ihrer Darstellung auf ganz ähnliche Weise, wie bei der wasserfreien Essigsäure (S. 620) angegeben ist, indem man nämlich 1 Thl. Phosphorchlorid in eine tubulirte Retorte tropfenweise auf 2 Thle. getrocknetes buttersaures Natron fallen lässt. Der Zersetzungsprocess ist derselbe, wie S. 617 und 618 angegeben. Ist die Einwirkung beendet, so unterwirft man das Product der Destillation, und destillirt noch einmal über buttersaures Natron, um das noch vorhandene Butyroxylchlorid zu zerstören. Man rectificirt zuletzt, und sammelt das bei 190° C. Uebergehende, die wasserfreie Buttersäure, gesondert auf. Was bei niederer Temperatur übergeht, enthält Buttersäurehydrat, dessen Bildung sich kaum vermeiden lässt, da das buttersaure Natron ein zerfliessliches Salz ist (Gerhardt). — Auch beim Erhitzen äquivalenter Gewichtsmengen von Butyroxylchlorid und buttersaurem Natron destillirt wasserfreie Buttersäure über:

$$\underbrace{(C_8H_7)C_2O_2,Cl}_{\text{Butyroxylchlorid}} + \underbrace{NaO.(C_8H_7)C_2O_2}_{\text{buttersaures Natron}} = \underbrace{2[(C_8H_7)C_2O_3]}_{\text{wasserfreie Buttersäure}} + NaCl.$$

Buttersaure Salze. Man stellt sie am besten durch Neutralisation der Säure mit den Basen oder kohlensauren Salzen dar; sie sind sämmtlich in Wasser löslich und nur wenige, wie das Silbersalz, schwer löslich. Die meisten werden auch von Alkohol gelöst. Sie sind im trocknen Zustande geruchlos, feucht riechen sie dagegen nach Buttersäure. Auf Wasser geworfen, gerathen viele derselben, ehe sie sich lösen, in rotirende Bewegung, ähnlich wie Camphor. Mehrere, z. B. das Kalksalz, zerfallen beim Erhitzen in kohlensauren Kalk und Butyron. — Werden die Alkalisalze mit dem gleichen Gewicht arseniger Säure destillirt, so erzeugt sich neben stinkenden gasförmigen Producten und reducirtem Arsen ein wässeriges saures, und darunter ein wie Kakodyloxyd riechendes öliges Destillat, welches noch nicht genauer untersucht und vielleicht das dem Kakodyloxyd homologe Dipropylarsenoxyd: $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\} AsO$, ist. Die Buttersäure wird aus ihren Alkalisalzen durch Essigsäure, wie auch durch Valeriansäure ausgetrieben, und zwar durch die leichter flüchtige Essigsäure in Folge der Bildung von saurem essigsauren Kali.

Buttersaures Kali: $KO.C_8H_7O_3$, kann durch Auflösen von Kalium in Buttersäurehydrat erhalten werden, wobei Wasserstoff entweicht. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung in mässiger Wärme bleibt das Salz als blumenkohlartig undeutlich krystallisirte Masse zurück. Es schmeckt süsslich, ist sehr zerfliesslich.

Buttersaures Natron: $NaO.C_8H_7O_3$, ist dem Kalisalze sehr ähnlich, doch weniger zerfliesslich.

Buttersaures Ammoniumoxyd. Buttersäurehydrat absorbirt Ammoniakgas, und es entsteht eine krystallisirende Verbindung, welche bei fortgesetzter Absorption zu einer dicken Flüssigkeit zergeht, nach noch längerer Einwirkung des Ammoniaks aber wieder in Nadeln anschiesst. Sie ist sehr zerfliesslich. Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt sie unter Bildung und Entziehung von Wasser in Propylcyanür (Butyronitril).

Buttersaurer Baryt: $BaO.C_8H_7O_3$, krystallisirt aus der heissen concentrirten Lösung mit 2 At. Krystallwasser, schmilzt nicht bei 100° C. Lässt man die Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so erhält man lange biegsame, platt gedrückte Säulen mit Fettglanz, welche auf 1 At. Salz 4 At. Krystallwasser enthalten, und etwas unter 100° C. schmelzen, ohne an Gewicht zu verlieren (Chancel).

Der buttersaure Baryt ist in Wasser ziemlich leicht löslich — er bedarf zur Lösung 2,77 Thle. Wasser von 10° C. — und unterscheidet sich hierdurch von den schwerer löslichen Verbindungen der Capronsäure und anderer fetten Säuren mit höherem Atomgewicht, eine Eigenschaft, die Chevreul benutzt hat, um die Buttersäure von diesen Säuren zu trennen.

Buttersaurer Strontian: $SrO.C_8H_7O_3$, krystallisirt aus concen-

trirter Lösung in langen platten Nadeln, dem Barytsalze sehr ähnlich. er erfordert 3 Thle. Wasser von 4° C. zur Lösung.

Buttersaurer Kalk: $CaO . C_8 H_7 O_3$, krystallisirt in durchsichtigen feinen Nadeln. Dieselben enthalten eine nicht genauer bestimmte Menge Krystallwasser, welches sie ziemlich leicht verlieren. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt das Salz und giebt dabei einen gewürzhaften Geruch aus. Es bedarf zur Lösung etwa 5 Thle. kaltes Wasser. Die Löslichkeit nimmt bei steigender Temperatur so bedeutend ab, dass sich aus einer kalt gesättigten Lösung beim Erhitzen fast alles aufgelöste Salz krystallinisch ausscheidet. — Ein Doppelsalz von buttersaurem Kalk und buttersaurem Baryt krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der gemeinschaftlichen Lösung von 2 Thln. des ersteren und 3 Thln. des andern in Octaëdern.

Buttersaure Magnesia: $MgO . C_8 H_7 O_3 + 5 HO$, krystallisirt in weissen, fettartig glänzenden Blättchen, der Borsäure ähnlich; ist sehr leicht löslich im Wasser.

Buttersaures Zinkoxyd: $ZnO . C_8 H_7 O_3$, scheidet sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung in perlglänzenden Blättchen aus, die Krystallwasser enthalten. Es schmilzt unter 100° C., verliert bei 100° C. das Krystallwasser, und schmilzt dann erst wieder bei 140° C. Beim Kochen verliert die wässerige Lösung Buttersäure unter Abscheidung eines unlöslichen basischen Salzes.

Buttersaures Bleioxyd: $PbO . C_8 H_7 O_3$. Die durch Auflösen von Bleioxyd in überschüssiger wässeriger Buttersäure erhaltene Flüssigkeit liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum feine seideglänzende Nadeln von obiger Zusammensetzung. Dieselbe Verbindung erhält man durch Zusatz von Buttersäure zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Bleioxyd, anfangs als farbloses schweres Oel ausgeschieden, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. — Ein basisch buttersaures Bleioxyd: $PbO . C_8 H_7 O_3 + 2 PbO$, entsteht, wenn man Buttersäure mit überschüssigem Bleioxyd versetzt und erwärmt, die Masse hernach mit kaltem Wasser auszieht, und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Das sich dann ausscheidende, in Wasser schwer lösliche basische Salz wird durch Kohlensäure leicht zersetzt. Eine ähnliche, vielleicht die nämliche Verbindung entsteht durch Fällen von basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) mit buttersaurem Alkali.

Buttersaures Kupferoxyd: $CuO . C_8 H_7 O_3 + HO$, fällt aus einer nicht zu verdünnten Kupferoxydlösung auf Zusatz von buttersaurem Kali mit blaugrüner Farbe nieder; aus essigsaurem Kupferoxyd fällt freie Buttersäure denselben Körper. Der Niederschlag ist in kochendem Wasser löslich, noch löslicher in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kleinen schiefen rhombischen Säulen ab, dem triklinometrischen Systeme angehörend. Es ist mit dem essigsauren

Kupferoxyd isomorph (Lies). — Durch längeres Kochen mit Wasser wird es zersetzt, mit den Wasserdämpfen entweicht Buttersäure und schliesslich bleibt reines Kupferoxyd zurück. Aus dem lufttrocknen Salze geht bei 100° C. das Krystallwasser fort; langsam weiter bis 250° C. erhitzt, erfolgt gänzliche Zerstörung, wobei eine reichliche Menge reiner Buttersäure übergeht; ausserdem werden Kohlensäure und Kohlenwasserstoff frei, und Kupfer mit Kohle gemengt bleibt zurück. — Wird buttersaures Kupferoxyd rasch stark erhitzt, so bildet sich neben anderen Producten ein weisser krystallinischer Körper, welcher buttersaures Kupferoxydul zu sein scheint.

Ein Doppelsalz von buttersaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd, $CuO . C_8H_7O_3 + 2(CuO . AsO_3)$, dem Schweinfurter Grün entsprechend, bildet sich, wenn man eine heisse Auflösung von buttersaurem Kupferoxyd mit einer siedend heiss gesättigten Lösung von arseniger Säure vermischt. Es entsteht ein gelbbrauner amorpher Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird und dieselbe schön grüne Farbe annimmt, die dem Schweinfurter Grün eigenthümlich ist, auch sonst sich diesem gleich verhält (Wöhler).

Buttersaures Silberoxyd: $AgO . C_8H_7O_3$, fällt beim Vermischen mässig concentrirter Lösungen von buttersaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd als weisser, käsiger Niederschlag zu Boden. Bei einiger Verdünnung jener Salze scheidet es sich wie das essigsaure Silberoxyd krystallinisch in weissen, glänzenden Schuppen aus, bei noch stärkerer Verdünnung erfolgt bloss eine Trübung. Jene Krystalle lösen sich in kaltem Wasser nur wenig, und lassen sich daher durch Abwaschen mit demselben leicht reinigen. Beim Erhitzen zersetzt es sich ruhig mit Hinterlassung von etwas kohlehaltigem Silber.

Buttersaures Quecksilberoxydul fällt beim Vermischen eines buttersauren Salzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul in weissen, glänzenden, dem essigsauren Quecksilberoxydul ähnlichen Blättchen nieder.

Buttersaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_8H_7O_3$. Es ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche, mit Alkohol und Aether leicht mischbare Flüssigkeit, von eigenthümlichem dem Holzgeist etwas ähnlichem und zugleich obstartigem Geruch. Es hat 0,879 specif. Gewicht bei 30° C., oder 0,909 bei 0° C. (H. Kopp), siedet bei 96° C. (H. Kopp). Seine Dampfdichte beträgt 3,5.

Man erhält die Verbindung leicht durch Destillation einer Mischung von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Wasser und kohlensaurem Natron geschüttelt, und die davon abgehobene ätherartige Flüssigkeit nach nochmaligem Schütteln mit reinem Wasser mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt. Der davon abgegossene Aether wird rectificirt, und das bei constanter Siedetemperatur von etwa 96° C. Uebergehende gesondert aufgefangen.

Buttersaures Aethyloxyd, Buttersäureäther: $C_4H_5O.C_8H_7O_3$ ist eine farblose, leichte Flüssigkeit von angenehmem Ananasgeruch, der besonders dann deutlich hervortritt, nachdem es mit viel Alkohol vermischt ist. Es ist in Wasser kaum löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, hat 0,904 specif. Gewicht, siedet bei 114,8° C. (H. Kopp); sein Dampf wiegt 4,04.

Die Buttersäure ätherificirt den Alkohol schwer ohne Gegenwart einer Mineralsäure. Die Bildung des Buttersäureäthers erfolgt aber sogleich, wenn man das Gemisch von 2 Thln. Buttersäure und 2 Thln. Alkohol mit 1 Thl. Schwefelsäure versetzt, wobei Erhitzung eintritt. Um die Säure möglichst vollständig in Buttersäureäther überzuführen, ist es gut, die Mischung noch einige Zeit auf 80° C. zu erhalten. Man fügt nachher Wasser zu, nimmt den obenauf schwimmenden Aether ab, reinigt ihn durch Schütteln mit verdünntem kohlensauren Natron und hernach mit Wasser, trocknet sodann über Chlorcalcium und rectificirt. — Nach Berthelot kann der Buttersäureäther auch unmittelbar aus Aether und Buttersäure erzeugt werden, wenn man nämlich 1 Thl. Aether mit 3 Thln. Buttersäure und 7 bis 8 Thln. Schwefelsäure destillirt; es geht dabei Wasser, wenig Buttersäure, und eine reichliche Menge buttersaures Aethyloxyd über, unter gleichzeitiger Bildung von ölbildendem Gas. Die Einwirkung beginnt bei 170° C., wo sogleich Schwärzung der Masse eintritt, und die Temperatur steigt allmälig auf 200° C.

Es wird von wässeriger Kalilauge selbst beim Kochen nur langsam zersetzt, dagegen leicht durch alkoholische Kaliflüssigkeit. Wässeriges Ammoniak zerlegt es nach und nach in Butyramid, $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, und Alkohol.

Es kommt in dem Handel vor unter dem Namen Ananasöl, und findet wegen seines angenehmen Geruches Anwendung in der Parfümerie. Es wird benutzt, um schlechtere Rumsorten oder auch limonadeartige Getränke zu aromatisiren. Zu diesem Zwecke bereitet man es gewöhnlich auf die Weise, dass man Butter mit concentrirter Kalilauge verseift, die abgenommene Seife in der möglichst geringen Menge starken Alkohols unter Erwärmen löst, diese Lösung mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure versetzt, bis sie stark sauer reagirt, und destillirt, so lange noch das Destillat einen obstartigen Geruch hat. Dasselbe wird, wie oben angegeben gereinigt, und durch fractionirte Destillation daraus ein ziemlich reiner Buttersäureäther gewonnen (Wöhler).

Dichlorbuttersaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_8\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_3$, scheidet sich als ölige, ätherartig riechende Flüssigkeit ab, wenn man eine alkoholische Auflösung der Dichlorbuttersäure (s. S. 849) mit Schwefelsäure gelinde erwärmt. Es ist in Wasser unlöslich und unzersetzt destillirbar.

Tetrachlorbuttersaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_8 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O_3$. Wird die alkoholische Lösung der Tetrachlorbuttersäure mit Schwefelsäure versetzt, so erhält man eine Krystallmasse, die beim Erwärmen schmilzt. Man hat dann zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die schwerere obige Verbindung zu sein scheint. Sie ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar und dem buttersauren wie dem dichlorbuttersauren Aethyloxyd im Geruch ähnlich.

Buttersaures Propyloxyd: $C_6H_7O . C_8H_7O_3$, erhält man nach Berthelot durch Destillation einer Mischung von Propylalkohol, Buttersäure und Schwefelsäure, und Reinigen des Destillats auf die gewöhnliche Weise als leichte, bei ohngefähr 130° C. siedende Flüssigkeit von viel weniger angenehmem Geruch als das buttersaure Aethyloxyd, und süssem butterartigen Geschmack. Es wird von siedender Kalilauge langsam, aber vollständig in buttersaures Kali und Propylalkohol zersetzt.

Buttersaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O . C_8H_7O_3$. Eine Mischung von 5 Thln. Amyloxydhydrat und 1 Thl. Schwefelsäure, die man zuvor einige Tage sich selbst überlassen hat, wird mit 2 Thln. buttersaurem Baryt destillirt, das Destillat auf die gewöhnliche Weise von freier Säure und Wasser befreit und durch fractionirte Destillation gereinigt, wobei man das bei circa 176° C. Uebergehende gesondert auffängt. Es ist eine ätherartige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 0,852 specif. Gewicht und der angegebenen Siedetemperatur (Dellfs).

Buttersaures Allyloxyd: $C_6H_5O . C_8H_7O_3$. Buttersaures Silberoxyd und Allyljodür (s. die Nachträge zu diesem Bande) wirken unter starker Selbsterhitzung auf einander ein, und bei nachheriger Destillation geht das gebildete buttersaure Allyloxyd als bernsteingelbe Flüssigkeit über, die durch Rectification farblos wird. Es ist ein ölartiges auf Wasser schwimmendes Liquidum von angenehmem, an das buttersaure Aethyloxyd erinnernden Geruch, siedet bei 140° C. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt es in buttersaures Kali und Allylalkohol: $C_6H_5O . HO$.

Neutrales buttersaures Lipyloxyd: $C_6H_5O_3 . 3\ C_8H_7O_3$ (Tributyrin), entsteht durch vierstündiges Erhitzen des einfach basischbuttersauren Lipyloxyds mit dem 10- bis 15fachen Gewicht Buttersäure auf 240° C., und wird nach dem beim essigsauren Lipyloxyd S. 828 beschriebenen Verfahren von den Nebenproducten gereinigt.

Es ist eine neutrale, ölartige, riechende Flüssigkeit von scharfem, hernach bitterem Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Sein specif. Gewicht beträgt 1,056 bei 8° C. Es verwandelt sich schon in der Kälte durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in buttersaures Aethyloxyd und Glycerin.

Dieses buttersaure Lipyloxyd ist ein Bestandtheil der Butter, und lässt sich mit denselben Eigenschaften aus dieser gewinnen.

Einfach basisch-buttersaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \begin{cases} 3\,C_8H_7O_3 \\ HO \end{cases}$ (Dibutyrin). Es entsteht, wenn man eine Mischung von Glycerin und Buttersäure 15 Stunden lang auf 275° C. erhitzt, oder durch dreistündiges Erhitzen von 1 Thl. Glycerin mit 4 Thln. Buttersäure auf 200° C. Es bildet sich auch schon aus verdünnter Buttersäure, wenn man sie mit Glycerin einige Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Die Reinigung der Producte geschieht auf dieselbe Weise wie beim neutralen Salz.

Es ist eine neutrale, ölartige, riechende Flüssigkeit, mit Alkohol und Aether mischbar, von 1,082 specifischem Gewicht bei 17° C., siedet bei 320° C. und destillirt unzersetzt über, wenn man die Destillation nicht ganz bis zu Ende treibt.

Es bleibt bei — 40° C. noch flüssig, wird an der Luft schwach sauer, und in Berührung mit der Hand schnell ranzig. Durch Behandlung mit Baryt zerlegt es sich in Glycerin und buttersauren Baryt. Gegen eine Mischung von Alkohol und Salzsäure verhält es sich wie die neutrale Verbindung. Schon 24stündiges Erhitzen mit Alkohol in einer verschlossenen Röhre auf 100° C. genügt, um die einfach basische Verbindung in buttersaures Aethyloxyd und Glycerin umzuwandeln. Auch nach sechsstündigem Erhitzen mit Wasser auf 220° C. ist der grösste Theil in Buttersäure und Glycerin zerlegt. — Wässeriges Ammoniak erzeugt daraus Butyramid: $(C_6H_7)C_2O_2, H_2N$.

Zweifach basisch-buttersaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \begin{cases} C_8H_7O_3 \\ 2\,HO \end{cases}$ (Monobutyrin). Es bildet sich in geringer Menge, wenn man eine Mischung von Glycerin und Buttersäure drei Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslichte oder auch im directen Sonnenlichte sich überlässt. In grösserer Menge erhält man es durch dreistündiges Erhitzen von Buttersäure mit überschüssigem Glycerin auf 200° C.; diese Temperatur darf nicht überschritten werden. Die Trennung und Reinigung des Products geschieht wie bei den vorigen Verbindungen.

Es ist eine neutrale, ölige, riechende Flüssigkeit von aromatischem und bitterem Geschmack, aber ohne unangenehmen Nachgeschmack. Es hat 1,088 specif. Gewicht bei 17° C., bleibt bei — 40° C. noch flüssig und beinahe eben so beweglich, wie im gewöhnlichen Zustande.

Es löst Wasser auf, wenn man allmälig 1 bis 3 Vol. zu 8 Vol. des Fettes hinzufügt. Werden dieser Mischung zwei neue Volume Wasser hinzugesetzt, so wird die Flüssigkeit opalisirend; noch weitere 13 Vol. Wasser bilden damit eine homogene Emulsion, die sich auch nach mehreren Stunden ruhigen Stehens nicht klärt.

Durch Kochen mit Barytwasser wird es vollständig verseift. Auch gegen eine Mischung von Alkohol und Salzsäure verhält es sich wie die beiden vorigen Verbindungen.

Oxybuttersäure.

Von Wurtz entdeckt und Butylactinsäure genannt.

Zusammensetzung: $HO.C_8H_7O_5 = HO.\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right)C_2O_2,O\right.$. — Die Oxybuttersäure ist der Oxyessigsäure und Oxypropionsäure (Milchsäure) homolog, und analog zusammengesetzt. Das Säurehydrat ist ein saurer Syrup; unter den wenigen bis jetzt untersuchten Salzen hat das Zinksalz grosse Aehnlichkeit mit dem milchsauren Zinkoxyd.

Wurtz hat die Oxybuttersäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amylenoxydhydrat: $(C_{10}H_{10})O_2.2HO$, erhalten, indem er 14 Grm. des letzteren mit einer Mischung von 30 Grm. Salpetersäurehydrat und 42 Grm. Wasser (d. i. 72 Grm. einer Salpetersäure von 1,26 specif. Gewicht) gelinde erwärmte. Wenn die alsbald eintretende sehr lebhafte Reaction aufgehört hat, wird die Flüssigkeit im Vacuum über Aetzkalk verdunstet, worauf ein farbloser saurer Syrup hinterbleibt. Durch Neutralisation ihrer wässerigen Lösung mit Barythydrat wird der

Oxybuttersaure Baryt: $BaO, C_8H_7O_5$, als nicht krystallisirendes, in Wasser in allen Verhältnissen lösliches, und auch in verdünntem Alkohol ziemlich lösliches, in absolutem Alkohol unlösliches Salz erhalten, welches aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether gefällt wird. Bei 120° C. getrocknet hat es obige Zusammensetzung.

Oxybuttersaurer Kalk: $CaO.C_8H_7O_5$ (bei 120° C. getrocknet), ist leicht zu erhalten, wenn man die aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure freigemachte Säure mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und die Lösung zur Krystallisation eindampft. Er scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung walzenförmig ab, ist in Wasser sehr leicht löslich, und wird auch von absolutem Alkohol aufgenommen; in Aether ist er unlöslich.

Oxybuttersaures Zinkoxyd: $ZnO.C_8H_7O_5 + 2HO$, wie das Kalksalz dargestellt, krystallisirt in glänzenden Blättchen, ist schwer löslich in kaltem Wasser, von dem es bei 15° C. das 160fache Gewicht zur Lösung bedarf, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Die Krystalle halten sich an der Luft unverändert, verlieren aber bei 100° C. 2 At. Krystallwasser.

Bei Bildung der Oxybuttersäure aus dem kohlereicheren Amylenoxydhydrat wird in Folge der energischen Einwirkung der Salpetersäure zugleich Kohlensäure erzeugt. Dieser Oxydationsprocess findet durch folgende Gleichung einen Ausdruck:

$$\underbrace{(C_{10}H_{10})O_2.2HO}_{\text{Amylenoxydhydrat}} + 10O = \underbrace{HO.\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right)C_2O_3\right.}_{\text{Oxybuttersäure}} + C_2O_4 + 4HO.$$

Butyroxylsulfhydrat.

Thiobuttersäure. — Zusammensetzung: $HS.C_8H_7O_2$
$= HS.(C_6H_7)C_2O_2,S$.

Es ist eine farblose höchst widrig riechende Flüssigkeit, welche bei etwa 130° C. siedet und unzersetzt überdestillirt, in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich ist, und Schwefel in ziemlicher Menge auflöst.

Seine Darstellung geschieht nach Ulrich auf dieselbe Weise, wie S. 691, bei dem Acetoxylsulfhydrat angegeben ist. Fein gepulverter Fünffach-Schwefelphosphor und Buttersäurehydrat, zu gleichen Aequivalenten gemischt, erwärmen sich, und nachdem man beide bei gelinder Wärme eine Zeitlang hat auf einander einwirken lassen, ist die Buttersäure in eine rothe Flüssigkeit verwandelt, welche das Butyroxylsulfhydrat, unzersetzte Buttersäure und aufgelösten Schwefel enthält, und woraus man ersteres durch fractionirte Destillation rein erhält.

Von den Verbindungen des Butyroxylsulfhydrats ist bloss das Bleisalz: $PbS.C_8H_7O_2,S$, dargestellt. Man erhält dasselbe durch Fällen einer wässerigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Butyroxylsulfhydrat als weissen voluminösen Niederschlag, der in viel heissem Wasser oder Alkohol löslich ist. Beim Erkalten der einen oder andern Lösung scheidet es sich in farblosen Kryställchen aus, die sich jedoch leicht schwärzen und unter Bildung von Schwefelblei zersetzen.

Butyroxylchlorid.

Propylcarbondioxychlorid: Chlorbutyryl. 1853 von Gerhardt beschrieben.

Zusammensetzung: $C_8H_7O_2Cl = (C_6H_7)C_2O_2,Cl$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von stechendem Geruch, schwerer als Wasser, siedet bei etwa 95° C. raucht stark an der Luft und wird durch Wasser augenblicklich, doch weniger heftig als das Acetoxylchlorid, in Buttersäure und Salzsäure zersetzt.

Man bereitet es in ähnlicher Weise wie das Acetoxylchlorid, nämlich aus buttersaurem Natron und Phosphoroxychlorid (vergl. S. 662), am besten so, dass man in Phosphoroxychlorid, welches sich in einer tubulirten Retorte befindet, die doppelte Gewichtsmenge trocknen, gepulvertes buttersaures Natron nach und nach einträgt. Die Einwirkung erfolgt schon in der Kälte. Ist alles eingetragen so unterwirft man das Gemenge der Destillation, und rectificirt das flüssige Destillat, um noch beigemengtes Phosphoroxychlorid zu zerstören, über eine sehr kleine Menge buttersaures Salz, bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur, damit die hierbei zugleich gebildete wasserfreie Buttersäure nicht auch

mit übergeht. — Beim Erhitzen mit einer äquivalenten Gewichtsmenge buttersauren Natrons verwandelt es sich in wasserfreie Buttersäure und Chlornatrium.

Propylaldehyd; Buttersäure-Aldehyd.

Propylhydrocarbonoxyd; Butyraldehyd, Butyral. — Von Guckelberger 1848 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_8H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$. — Das Propylaldehyd ist eines der flüchtigen Producte, welche durch Oxydation von Käsestoff mittels Braunsteins und Schwefelsäure entstehen, und die bereits S. 809 beschrieben sind. Es bildet den Hauptbestandtheil des aus dem Rohproduct bei der Siedehitze des Wassers übergehenden, mit Wasser nur wenig mischbaren Destillats, dessen S. 811 erwähnt ist. Durch fractionirte Destillation erhält man das Propylaldehyd ziemlich rein und von einer zwischen 68° und 73° C. liegenden Siedetemperatur. — Nach Liebig erhält man jene Verbindung durch Oxydation der Amidocapronsäure (Leucin) mittelst Bleisuperoxyds als Hauptzersetzungsproduct zugleich mit Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, welches letztere sich in der Vorlage mit dem Propylaldehyd verbindet:

$$HO.C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_3 + 8PbO_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 + 2(2PbO.C_2O_4) + H_3N + 2HO + 4PbO.$$

Dieses Propylaldehyd hat einen ätherartigen, etwas stechenden Geruch und einen brennenden, dem des Methylaldehyds nicht unähnlichen Geschmack; sein specif. Gewicht beträgt 0,8 bei 15° C. Es ist in Wasser fast ganz unlöslich (Guckelberger, nach Liebig ziemlich löslich), mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar; reagirt frisch bereitet neutral, wird aber an der Luft sehr schnell sauer und geht dabei vollständig in Buttersäure über. Dieselbe Oxydation bewirkt in Wasser suspendirtes Silberoxyd unter Ausscheidung von metallischem Silber. — Gegen Kalilauge verhält es sich ähnlich wie das Methylaldehyd; es verwandelt sich damit beim gelinden Erwärmen in eine braune klumpige Masse.

Es verbindet sich wie das Methylaldehyd direct mit Ammoniak zu einer krystallinischen Substanz, die sich aber von dem gewöhnlichen Aldehyd-Ammoniak durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser unterscheidet. Versetzt man daher Propylaldehyd mit wässerigem Ammoniak, so verwandelt es sich in eine weisse krystallinische Masse, das

Propylaldehyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H_4N\end{matrix}\right\}C_2O_2 + 10HO$. Guckelberger empfiehlt, zur Darstellung dieser Verbindung sich eines sehr verdünnten wässerigen Ammoniaks zu bedienen. Man erhält dann zuerst

eine milchige Flüssigkeit, die sich unter Abscheidung einer krystalli-schen Substanz schnell klärt. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht sie mit etwas Ammoniakflüssigkeit ab, presst wieder zwischen Fliesspapier und trocknet zuletzt über Kalk in einer Atmo-sphäre von Ammoniak.

Die so erhaltene Verbindung bildet spitze rhombische Octaëder; durch langsames Verdunsten ihrer Auflösung in starkem Alkohol und Aether erhält man sie in ziemlich grossen Tafeln, deren scharfe Kanten abgestumpft sind. — Sie ist, wie schon erwähnt, in Wasser, besonders in Ammoniak enthaltenden, fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Fügt man einer alkoholischen Lösung so lange Wasser zu, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben, so findet man nach Verlauf von einem halben Tage das Aufgelöste fast vollständig auskrystallisirt.

Die trocknen Krystalle halten sich an trockner Luft unverändert; in Berührung mit Feuchtigkeit, schon an feuchter Luft, zersetzen sie sich ähnlich wie das Aldehydammoniak; sie bräunen sich und nehmen einen eigenthümlichen brandigen Geruch an. — Sie schmelzen bei gelindem Erhitzen, ohne Ammoniak auszugeben; bei langsam steigender Hitze fängt die geschmolzene Masse an zu sieden, und destillirt bei gegen 100° C., wie es scheint unverändert, in farblosen Tropfen über, die beim Erkalten wieder erstarren. Erst zuletzt tritt etwas Ammoniak auf. Beim raschen Erhitzen findet sogleich Zersetzung statt. — Kalilauge entbindet daraus in der Kälte kein Ammoniak; Säuren zersetzen sie in kurzer Zeit unter Ausscheidung von unverändertem Propylaldehyd.

In einer Silberlösung bewirkt das Propylaldehyd-Ammoniak beim Erwärmen Reduction und Ausscheidung eines schönen Metallspiegels. Mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sie sich in eine dicke blut-rothe Flüssigkeit.

Butyral. Mit diesem Namen ist von Chancel eine Verbindung be-legt, welche er zugleich mit dem weiter unten zu beschreibenden Dipropyl-aceton (Butyron) durch trockne Destillation von buttersauren Kalk er-halten hat, und welche mit obigem Propylaldehyd nicht nur gleiche Zu-sammensetzung: $C_8H_8O_2$ besitzt, sondern auch in manchen Eigenschaften übereinstimmt, dabei aber in einzelnen wesentlichen Punkten sich so sehr davon verschieden zeigt, dass man beide nothwendig für verschiedene Verbindungen halten muss.

Wenn man grössere Mengen buttersauren Kalk auf einmal in einer Retorte erhitzt, so erhält man ein flüssiges Destillat, welches aus ver-schiedenen Verbindungen besteht, wovon die eine, das Butyral, unter 100° C., und die andere, das Butyron, über 140° C. siedet. Die Siede-temperatur der dritten Flüssigkeit liegt über 160° C. Durch häufig wie-derholte fractionirte Destillationen hat Chancel aus diesem Gemenge die beiden ersten Substanzen rein dargestellt, und zwar das Butyral mit einem constanten Siedepunkte von 95° C.

Wenn man in Erwägung zieht, dass beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen von buttersaurem Kalk, zu dessen vollständiger Zerlegung keine so starke Hitze erforderlich ist als zur Zersetzung grösserer Mengen, kein Butyral, sondern nur Dipropylaceton (Butyron) entsteht, so gewinnt die Vermuthung grosse Wahrscheinlichkeit, dass es durch secundäre Zersetzung aus dem letzteren hervorgehe. Diese ganze Bildungsweise scheint mir nun aber eher dafür zu sprechen, dass das Butyral ein Aceton, als dass es ein Aldehyd sei. Es ist vielleicht Methyläthylaceton: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\} C_2O_2 = C_8H_8O_2$; seine Bildung aus dem Dipropylaceton geschähe dann durch den Austritt von 1 At. Propylengas: C_6H_6, nämlich:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\} C_2O_2}_{\text{Dipropylaceton}} - \underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\} C_2O_2}_{\text{Methyläthylaceton.}}$$

Vorläufig mag die empirische Formel $C_8H_8O_2$ und der Name Butyral beibehalten werden.

Das auf obige Weise bereitete reine Butyral ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. In Wasser löst es sich nur wenig; doch nimmt es selbst etwas Wasser auf. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen. Sein specif. Gewicht beträgt 0,821 bei 22° C., seine Dampfdichte ist gleich 2,61 gefunden. Es siedet bei 95° C. Bei der durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erzeugten Kälte wird es nicht fest. Es ist leicht entzündbar und brennt mit leuchtender Flamme. — Es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen (Limpricht).

In einer lufthaltigen verschlossenen Flasche aufbewahrt, färbt es sich und nimmt nach einiger Zeit eine saure Reaction an. Es löst sich alsdann zum grossen Theile in Wasser; welche Säure hierbei entsteht, ist nicht genauer ermittelt. Die Gegenwart von Platinschwamm befördert diese Absorption des Sauerstoffs in hohem Grade, nach Chancel soll sich hierbei Buttersäure erzeugen. — Mit Wasser und Silberoxyd erhitzt, erfolgt Reduction des letzteren ohne Gasentwickelung; hierbei soll jedoch keine Buttersäure gebildet werden. Mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, liefert das Butyral wie das Aldehyd einen schönen Metallspiegel.

Das Butyral unterscheidet sich von dem gleich zusammengesetzten Propylaldehyd durch seine um 20° C. höhere Siedetemperatur und ganz besonders auch dadurch, dass es mit Ammoniak keine bestimmte Verbindung eingeht. — In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Temperaturerhöhung und färbt dieselbe tief dunkelroth. Wenn man die Mischung bis 100° C. erwärmt, so bräunt sie sich unter Ausgabe von schwefliger Säure, und das Butyral ist dann zum Theil in Buttersäure

umgewandelt, die sich durch Neutralisation der zuvor mit Wasser ver-dünnten Säuremischung mittelst kohlensauren Baryts von der Schwefel-säure leicht trennen lässt. Die Oxydation des Butyrals zu Butter-säure geschieht hier auf Kosten der Schwefelsäure, die dabei zu schwefliger Säure reducirt wird.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Butyral unter Entwickelung rother Dämpfe in Nitropropionsäure. — Wird Butyral mit der $1^1/_2$fachen Menge Fünffach-Chlorphosphor destillirt und das flüssige Destillat durch Rectificiren, Waschen mit verdünntem kohlensaurem Natron und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und nochmalige Rectification gereinigt, so gewinnt man eine dünne, auf Wasser schwimmende und darin unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von starkem eigenthümlichen Geruch und beissendem Geschmack, welche etwas über 100° C. siedet. Sie ist nach der Formel C_8H_7Cl zusammengesetzt und vielleicht gechlortes Butylen (vergl. S. 387).

Chlorgas, in zerstreutem Tageslichte durch Butyral geleitet, wird unter Wärmeentwickelung und blassrother Färbung absorbirt, später färbt sich die Füssigkeit unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff, ist gelb und nach etwa zwei Stunden gesättigt. Wenn man hierauf durch die fast zum Sieden erhitzte Flüssigkeit einen Strom von trockner Kohlensäure leitet, um das freie Chlor und die Salzsäure auszutreiben, und das Product einige Male rectificirt, so erhält man das gebildete

Einfach-Chlorbutyral: $C_8(H_7Cl)O_2$, rein, und zwar als wasserhelles in Wasser untersinkendes und damit nicht mischbares, in Alkohol und Aether leicht lösliches Liquidum, von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch. Es siedet bei etwa 141° C. und lässt sich unverändert destilliren, reagirt neutral und verbindet sich eben so wenig mit Ammoniak wie das Butyral.

Zweifach-Chlorbutyral: $C_8(H_6Cl_2)O_2$, erhält man als gegen bei 200° C. siedende ölartige Flüssigkeit, wenn man trocknes Chlorgas im directen Sonnenlichte drei Stunden lang durch Butyral leitet, und wenn die Wirkung nachlässt, das Product wie vorhin angegeben behandelt.

Vierfach-Chlorbutyral: $C_8(H_4Cl_4)O_2$, ist ein dickes schweres in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches erst bei hoher Temperatur siedet und dabei zersetzt wird. Es entsteht, wenn man Butyral, nachdem es in Dichlorbutyral übergegangen ist, im stärksten Sonnenlichte noch mehrere Tage, und zuletzt unter Erwärmen so lange der Einwirkung des hindurchstreichenden Chlors aussetzt, als noch Chlorwasserstoff erzeugt wird.

Dipropylaceton; Butyron.

Dipropylcarbonoxyd. — Ist das Hauptproduct der trocknen Destillation von buttersaurem Kalk.

Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\} C_2O_2$. — Erhitzt man einige Gramme trocknen buttersauren Kalk mit Vorsicht, so geht fast farbloses reines Butyron in die Vorlage über, und in der Retorte bleibt reiner weisser kohlensaurer Kalk zurück:

$$\underbrace{2\,[CaO.(C_6H_7)C_2O_3]}_{\text{buttersaurer Kalk}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\} C_2O_2}_{\text{Butyron}} + 2\,CaO.C_2O_4.$$

Dieses Butyron ist eine farblose klare Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringenden Geruch und brennendem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, dem es aber seinen Geruch mittheilt, in jedem Verhältnisse mit Alkohol mischbar. Es siedet bei 144° C., hat 0,83 specif. Gewicht; seine Dampfdichte beträgt 3,96 (Chancel). Durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Es ist leicht entzündlich und brennt mit russender Flamme.

Es nimmt aus der Luft eine grosse Menge Sauerstoff auf, jedoch ohne sich zu färben. — In Berührung mit Chromsäure entflammt es; Salpetersäure verwandelt es in Nitropropionsäure (s. S. 784), unter gleichzeitiger Bildung einer nicht weiter untersuchten, nach Buttersäureäther riechenden ätherartigen Flüssigkeit. Gegen Fünffach-Chlorphosphor verhält sich das Butyron ähnlich wie das Butyral (s. S. 862). Das Product dieser Einwirkung ist eine farblose, auf Wasser schwimmende, damit nicht mischbare, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, von sehr charakteristischem Geruch. Sie siedet bei 116° C., und soll die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}Cl$ haben (Chancel.)

Wendet man grössere Mengen jenes Kalksalzes auf einmal an, so bewirkt die zur völligen Zersetzung der die Wärme schlecht leitenden Masse nöthige starke Hitze eine weitere Zerlegung des Butyrons, und man erhält unter Abscheidung von Kohle ein stark braun gefärbtes öliges Destillat, aus welchem man, wie S. 860 angegeben, durch wiederholte fractionirte Destillationen zunächst das flüchtigere Butyral, und dann das bei 144° C. siedende Butyron gewinnt. — Nach Limpricht lassen sich aus dem gelblichen, flüssigen Rohproduct der trocknen Destillation grösserer Mengen von buttersaurem Kalk, jenes Butyral und Butyron durch Schütteln mit saurem schwefligsauren Natron entfernen. Was sich nicht damit verbindet, ist ein gelbes Oel von nicht unangenehmem, ätherischem Geruch. Limpricht hat daraus durch sehr oft wiederholte fractionirte Destillationen drei Verbindungen abgeschie-

den: zunächst Butyron, welches sich der Vereinigung mit dem saure schwefligsauren Alkali entzogen hatte, sodann eine bei 180° C. siedende farblose und angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,827 spec. Gewicht bei 16° C., die nach der Formel $C_{16}H_{16}O_2$ zusammengesetzt ist, und eine andere schwach gelblich gefärbte, schwächer als die vorige Verbindung riechende Flüssigkeit von 0,828 specif. Gewicht bei 20° C., die bei 222° C. siedet, und bei + 12° C. zu farblosen grossen Blättern erstarrt. Sie ist nach der Formel $C_{22}H_{22}O_2$ zusammengesetzt. — Beide sind im Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar.

Die Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ löst Natrium bei gelindem Erwärmen unter heftiger Wasserstoffentwickelung auf, und man erhält nach dem Erkalten eine feste Masse, die sich beim Vermischen mit Jodäthyl stark erhitzt. — Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch darauf ein und verwandelt sie in eine ölartige Säure, welche die Zusammensetzung der Oenanthylsäure hat.

Die Verbindung $C_{22}H_{22}O_2$ wird ebenfalls von Salpetersäure mit Heftigkeit oxydirt und in ein Gemenge von Oenanthylsäure und Buttersäure verwandelt.

Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser beiden Acetone lassen sich zur Zeit nur Vermuthungen aussprechen. Vielleicht ist die erstere, welche Limpricht als Methyl-Butyron bezeichnet, Methyl-Caproyl-Aceton: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}C_2O_2$, und letztere, von Limpricht Butyl-Butyron genannt, Butyl-Caproylaceton: $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}C_2O_2$.

Methylpropylaceton.

Methylpropylcarbonoxyd; Propion. — Von Limpricht und Uslar durch Destillation von dem sogenannten butteressigsauren Baryt erhalten und Propion genannt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2O_2$. — Diese Verbindung ist, wie schon S. 814 erwähnt, isomer mit dem Diäthylaceton, aber nicht damit identisch. Sie gehört zu den sogenannten gemischten Acetonen, welche interessante Körper zuerst von Williamson beobachtet und durch trockne Destillation der Kalk- oder Barytsalze zweier Säuren, z. B. der Essigsäure und Valeriansäure, dargestellt sind. Auch der sogenannte butteressigsaure Baryt ist ein solches Gemenge gleicher Atome von essigsaurem und buttersaurem Baryt, und die Zersetzung desselben durch Einleiten erfolgt deshalb in ganz gleichem Sinne wie die von Williamson bei dem Gemenge von essigsaurem und valeriansaurem Salz beobachtete Umwandlung desselben in kohlensaure Salze und Methylbutylaceton:

$$\underbrace{BaO.(C_2H_3)C_2O_3}_{\text{essigsaurer Baryt}} + \underbrace{BaO.(C_8H_9)C_2O_3}_{\text{valeriansaurer Baryt}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_8H_9\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Methylbutylaceton}} + 2BaO.C_2O_4;$$

$$\underbrace{BaO.(C_2H_3)C_2O_3 + BaO.(C_6H_7)C_2O_3}_{\text{butteressigsaurer Baryt}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Methylpropylaceton}} + 2BaO.C_2O_4.$$

Limpricht und v. Uslar haben gefunden, dass beim Erhitzen von trocknem butteressigsauren Baryt in einer untubulirten Retorte über freiem Feuer das Salz zunächst schmilzt, dann sich aufbläht und dabei ein in die Vorlage übergehendes flüssiges, bräunlich gefärbtes Destillat giebt, während Propylengas entweicht. Dieses flüssige gefärbte Product, durch Chlorcalcium entwässert, giebt bei fractionirter Destillation zunächst eine zwischen 58° und 66° C. siedende Verbindung von noch nicht genau ermittelter Natur*), und dann eine zweite Substanz von 110° C. Siedepunkt, das Methylpropylaceton, welche man am besten dadurch rein erhält, dass man den zwischen 95° und 120° C. übergehenden Theil des Destillats mit einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsauren Natron schüttelt, und dabei die krystallinisch ausgeschiedene Verbindung dieses Salzes mit dem Methylpropylaceton, nachdem sie durch Abpressen zwischen Fliesspapier sorgfältig gereinigt ist, mit kohlensaurem Kali destillirt. Das mit dem Wasser übergehende, damit nicht mischbare Methylpropylaceton wird davon abgehoben, über Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt. Es ist dann vollkommen rein, riecht sehr ähnlich dem Dimethylaceton und siedet constant bei 110° C.

Das schwefligsaure Methylpropylaceton-Kali: $KO, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2O_2.S_2O_4 + 3HO$, scheidet sich beim Schütteln jenes Acetons mit saurem schwefligsauren Kali aus; nach sorgfältigem Abpressen zwischen Fliesspapier und Trocknen über Schwefelsäure erscheint es als kleine perlmutterglänzende Schuppen von obiger Zusammensetzung.

Das schwefligsaure Methylpropylaceton-Natron: $NaO, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2O_2.S_2O_4 + 3HO$, verhält sich dem vorigen vollkommen gleich. — Das Ammoniaksalz ist so leicht löslich, dass man es auf obige Weise nicht krystallisirt erhält.

---

*) Limpricht und v. Uslar nennen sie Propylal und betrachten sie nach der Formel $C_8H_6O_2$ zusammengesetzt. Doch stimmt die gefundene procentische Zusammensetzung wenig gut mit der nach jener Formel berechneten überein.

Valeriansäure.

Butylcarbonsäure; Baldriansäure; Delphinsäure. Ist 1817 zuerst von Chevreul aus dem Delphinöl erhalten, und bald darauf auch in der Baldrianwurzel gefunden.

Zusammensetzung: $HO.C_{10}H_9O_3 = HO.(C_8H_9)C_2O_2,O$. — Die Valeriansäure ist eine farblose, leicht bewegliche ölartige Flüssigkeit von starkem, widrigem Geruch nach faulem Käse und brennendem sauren Geschmack; sie hinterlässt einen gewürzhaft süssen Nachgeschmack und auf der Zunge einen weissen Fleck. Sie ist leichter als Wasser und damit wenig mischbar. Ihr specif. Gewicht beträgt 0,9378 bei — 19° C. oder 0,9555 bei 0° C. (H. Kopp). Ihre Dampfdichte ist gleich 3,67 gefunden (Dumas und Stass). Sie siedet bei 175° C., wird bei 21° C. noch nicht fest. — Ein Theil Valeriansäure braucht etwa 30 Thle. Wasser von 18° C. zur Lösung. Mit Alkohol und Aether mischt sie sich in jedem Verhältnisse, auch von starker Essigsäure wird sie in reichlicher Menge gelöst. — Sie lässt sich leicht entzünden und brennt mit leuchtender Flamme.

Die Valeriansäure findet sich in der Natur fertig gebildet, z. B. in der Valerianawurzel, dem Delphinfett, den reifen Beeren und der Rinde von *Viburnum Opulus*, im Splint von *Sambucus nigra*, in der Wurzel von *Angelica Archangelica* und von *Athamanta Oreoselinum* u. a. m. Sie ist ferner im Schweiss, besonders in dem stark riechenden der Füsse nachgewiesen, und als häufiges Zersetzungs- resp. Oxydationsproduct verschiedener meist stickstoffreicher organischer Stoffe beobachtet. Sie entsteht bei Fäulniss von Caseïn, bei der Destillation von Leim, beim Schmelzen von Leucin und Caseïn mit Kalihydrat, neben verschiedenen anderen Säuren durch Oxydation der Oelsäure mittelst rauchender Salpetersäure, durch Oxydation von Fibrin, Albumin oder Caseïn mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure, oder Braunstein und Schwefelsäure, und endlich durch Oxydation des Amylalkohols mit chromsaurem Alkali und Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Valeriansäure benutzte man früher fast ausschliesslich die Baldrianwurzel, indem man sie einfach mit Wasser destillirte, das saure Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirte und das zur Trockne verdampfte Salz mit verdünnter Schwefelsäure kochte, wobei die Valeriansäure in Oeltropfen übergeht.

Nach Wittstein verfährt man auf folgende Weise: Man destillirt 20 Thle. der zerkleinerten Wurzel mit 100 Thln. Wasser, fügt, nachdem etwa 30 Thle. saures Wasser übergegangen sind, die gleiche Menge Wasser der rückständigen Flüssigkeit hinzu, destillirt abermals dieselbe Menge ab, und wiederholt dies noch einmal. Die drei mit einander vermischten Destillate befreit man von einem darauf schwimmenden Oel, sättigt dann

mit kohlensaurem Natron, dampft in einem kupfernen Kessel bis auf 7 Theile, und zuletzt in einer Porcellanschale zur Trockne ein, und destillirt die Lösung von 5 Thln. trocknen Rückstandes in 5 Thln. Wasser mit einem Gemisch von 4 Thln. Vitriolöl und 8 Thln. Wasser in einer Retorte von dem achtfachen Inhalte bis fast zur Trockne. Man hebt hernach die übergegangene, noch Wasser haltende ölige Säure von dem wässerigen Destillat ab und rectificirt sie für sich, indem man die Vorlage wechselt, sobald statt einer milchigen Flüssigkeit die klare ölige Säure übergeht.

Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, sind ausserdem noch verschiedene andere, mehr oder weniger von einander abweichende Vorschriften gegeben, wobei man theils von der Vorstellung ausgegangen ist, dass die Wurzel einen Theil der Säure (nach einigen Angaben sogar den grössten Theil derselben) an Basen gebunden enthalte, weshalb bei der Destillation mit Wasser Schwefelsäure hinzuzufügen sei, theils aber auch der Ansicht Rechnung trug, dass in der Wurzel ein ätherisches Oel enthalten sei, welches an der Luft, namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali, sich zu Valeriansäure oxydire.

Jene verschiedenen Vorschriften zur Gewinnung der Valeriansäure aus der Baldrianwurzel haben gegenwärtig eben kein besonderes Interesse mehr, da diese Säure jetzt fast ausschliesslich aus Amylalkohol bereitet wird, welcher eine sehr reichliche Ausbeute gewährt. Die Valeriansäure steht zum Amyloxydhydrat in der nämlichen Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol, und kann aus diesem auf ganz gleiche Weise z. B. durch Oxydation mittels Platinschwarz oder durch Erhitzen mit Natron-Kalk auf etwa 200° C., oder auch durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gewonnen werden. Letztere Methode ist die ergiebigste. Ich habe folgendes Verfahren als das zweckmässigste erkannt.

Man bereitet eine ziemlich gesättigte heisse wässerige Lösung von 2 Thln. (etwa 500 Grm.) zweifach chromsaurem Kali, nachdem sie wieder einigermaassen erkaltet ist, in einer Porcellanschale mit 3 Thln. englischer Schwefelsäure, bringt diese Mischung noch heiss in eine tubulirte Retorte, welche etwa zu drei Viertel davon gefüllt wird, und deren Hals mit einem grossen Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, während sie selbst auf einem Ofen steht. In die noch heisse rothe Mischung giesst man durch ein in den Tubulus eingesetztes Trichterrohr nach und nach reines Amyloxydhydrat (von 132° C. Siedepunkt), welches, wenn die Flüssigkeit noch hinreichend heiss war, sogleich eine lebhafte Reaction bewirkt. Im anderen Falle muss sie durch untergelegte Kohlen erhitzt werden. Die Hauptoxydationsproducte dieser Einwirkung sind Valeriansäure, Valeriansäure-Aldehyd und valeriansaures Amyloxyd, die mit noch unverändertem Amyloxydhydrat überdestilliren. Man fährt mit dem allmäligen Eintragen des Amylalkohols zuletzt unter beständigem Kochen des Retorteninhalts fort, bis letzterer eine rein dunkelgrüne Farbe erlangt

hat, und destillirt dann, so lange die übergehende Flüssigkeit noch sauer reagirt.

Das gesammte Destillat besteht aus zwei Flüssigkeitsschichten, einer schwereren, der wässerigen Lösung von Valeriansäure, und einer leichteren ölartigen Schicht, welche die eben genannten Oxydationsproducte nebst Amylalkohol enthält. Man versetzt und schüttelt das Ganze mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction der unteren wässerigen Salzlösung, trennt alsdann letztere durch Decantation von der leichteren Oelschicht, und dampft zur Trockne ein. Aus dieser öligen Flüssigkeit kann man durch Schütteln mit einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsauren Natron eine beträchtliche Menge der krystallisirenden Verbindung dieses Salzes mit dem Valeriansäure-Aldehyd gewinnen; oder will man daraus Valeriansäure auch darstellen, so braucht man sie nur, wie vorhin das reine Amyloxydhydrat, in eine neue heisse Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure einzutragen.

Jenes trockne valeriansaure Natron löst man wieder in Wasser, und versetzt die Lösung in einem Cylinder mit so viel mässig verdünnter Schwefelsäure, bis die dadurch entstandene Ausscheidung von ölartiger Valeriansäure nicht mehr zunimmt. Diese Oelschicht hebt man ab, wäscht sie zur Entfernung noch beigemengter Schwefelsäure mit etwas Wasser, welches dann der rückständigen Salzlösung zugefügt wird, und destillirt aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer. Wenn die Siedetemperatur 175° C. erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt, und das nun übergehende reine Valeriansäurehydrat besonders aufgefangen. Durch Destillation der sauren wässerigen Lösung, woraus durch die Schwefelsäure die Valeriansäure abgeschieden war, erhält man noch etwas mehr von derselben.

Obige Bildung der Valeriansäure wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\underbrace{3(C_{10}H_{11}O.HO)}_{\text{Amyloxydhydrat}} + \underbrace{4(KO.2CrO_3)}_{\text{chroms. Kali}} + \underbrace{16(HO.SO_3)}_{\text{Schwefelsäure}} =$$

$$\underbrace{3(HO.C_{10}H_9O_3)}_{\text{Valeriansäure}} + \underbrace{4(KO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3)}_{\text{schwefelsaures Chromoxyd-Kali}} + 22HO.$$

Die Valeriansäure hat so grosse Aehnlichkeit mit der Buttersäure, dass es schwer ist, beide, wo sie gemengt vorkommen, von einander zu trennen. Liebig empfiehlt folgende Trennungsmethode: Man sättigt einen Theil des Säuregemisches mit Kali oder Natron, fügt zu dem neutralisirten Theil die übrige Säure und unterwirft das Ganze der Destillation. Beträgt nun die Menge der Valeriansäure mehr, als erforderlich war, um alles Alkali zu neutralisiren, so enthält der Rückstand keine Buttersäure mehr, sondern reine Valeriansäure. Im andern Falle bleibt Buttersäure neben aller Valeriansäure im Rückstande, aber das

Destillat ist dann frei von dieser und besteht aus reiner Buttersäure. Durch fortgesetzte gleiche Behandlung des gemengten Rückstandes oder des gemengten Destillats, d. h. partieller Sättigung und Destillation, gelingt es, aus diesem Reste wieder eine Portion der einen oder der anderen Säure rein zu bekommen, und man erreicht so schliesslich eine vollkommene Trennung.

Anders verhält sich eine Mischung von Valeriansäure (oder Buttersäure) mit Essigsäure. Obwohl die Essigsäure viel flüchtiger ist, so geht doch nach unvollständiger Neutralisation einer solchen Mischung nicht Essigsäure, sondern Valeriansäure (resp. Buttersäure) über. Dies beruht auf der Bildung von saurem essigsauren Kali, welches durch keine der beiden anderen Säuren zerlegt wird. Fügt man deshalb zu einer Mischung von Valeriansäure (oder Buttersäure) und Essigsäure so viel Kali oder etwas mehr, als zur Bildung von saurem essigsauren Kali erforderlich ist, so geht bei nachheriger Destillation die Valeriansäure (resp. die Buttersäure) frei von Essigsäure über.

Verwandlungen der Valeriansäure. Chlorgas wird von der Valeriansäure unter starker Wärmeentwickelung und Erzeugung von Salzsäuredämpfen absorbirt, und verwandelt sie in Tri- oder Tetrachlorvaleriansäure (s. d.), je nachdem die Einwirkung im Dunkeln oder im Sonnenlichte vor sich geht. — Brom und Jod verändern sie, selbst im Sonnenlichte, nicht. Doch ist wohl anzunehmen, dass das Brom, wenn es mit Valeriansäure in einer Röhre eingeschmolzen und hinreichend stark erhitzt wird, dieselbe in gleicher Weise verändert, wie unter diesen Verhältnissen das Brom auf die Essigsäure einwirkt (vergleiche S. 658).

Dreifach-Chlorphosphor verwandelt sie in Valeroxylchlorid. — Fünffach-Schwefelphosphor, fein gepulvert, wirkt heftig auf Valeriansäurehydrat ein, wenn man sie zu gleichen Aequivalenten mischt, und bei nachheriger Destillation geht eine furchtbar riechende Flüssigkeit über, welche Valeroxylsulfhydrat enthält. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf, und zerlegt sich damit beim Erhitzen unter Entbindung von schwefliger Säure und unter gleichzeitiger Verkohlung. — Starke Salpetersäure verwandelt sie bei anhaltendem Kochen in Nitrovaleriansäure (s. d.) — Uebermangansaures Kali oxydirt die Valeriansäure, wenn man die wässerige schwach alkalische Lösung ihres Kalisalzes damit (in dem Verhältnisse von 4 Grm. Valeriansäure und 19,4 Grm. übermangansaures Kali) $1^1/_2$ Stunden lang auf 80° bis 90° C. erhitzt, und verwandelt sie in Angelicasäure, Oxalsäure und andere Producte. (Neubauer, Annalen der Chemie, Bd. 106, S. 64). Möglicher Weise findet sich unter diesen Oxydationsproducten auch Oxyvaleriansäure.

Leitet man sie in Dampfform durch eine schwach rothglühende, mit Glasstückchen gefüllte Glasröhre, so zerfällt sie in verschiedene flüssige

und gasförmige Producte, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aethylen, Propylen und Butylen.

Die Valeriansäure ist ein schlechter Leiter des galvanischen Stroms. Lässt man denselben aber durch eine einigermaassen concentrirte wässerige Lösung von valeriansaurem Kali hindurchgehen, so erfolgt die S. 280 ff. beschriebene Zersetzung in Kohlensäure, Butyl, Butylen und valeriansaures Butyloxyd.

Zweifach gewässertes Valeriansäurehydrat: $HO . C_{10}H_9O_3 + 2 HO$. Das Valeriansäurehydrat löst ungefähr $^1/_4$ seines Gewichts Wasser auf, ohne seine ölartige Beschaffenheit zu verlieren. Was nach dem Schütteln der Säure mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser auf dieser Oelschicht schwimmt, oder auch die aus ihren wässerigen Salzlösungen durch eine stärkere Säure abgeschiedene Valeriansäure, ist eine Verbindung von Valeriansäurehydrat mit 2 At. Wasser. Diese gewässerte Valeriansäure hat ein grösseres specifisches Gewicht (0,950) und siedet bei einer niederen Temperatur als das reine Hydrat. Sie wird jedoch durch Kochen zersetzt, wobei zuerst ein milchiges Gemenge von gewässerter Valeriansäure und Wasser abdestillirt und die Siedetemperatur allmälig bis zu der des Säurehydrats steigt, worauf dann reines Valeriansäurehydrat übergeht.

Wasserfreie Valeriansäure (Valeriansäureanhydrid): $(C_8H_9)C_2O_2, O$. Sie ist ein farbloses, ziemlich leicht bewegliches, mit Wasser nicht mischbares Oel von 0,934 specif. Gewicht, welches, frisch bereitet, einen schwachen, gar nicht unangenehmen Geruch nach Aepfeln hat, aber den Händen den unangenehmen, lange haftenden Geruch der wässeriger Valeriansäure ertheilt. Sie siedet bei etwa 215° C. und destillirt unverändert über. Ihre Dampfdichte beträgt 6,23 (Chiozza). Ihr Dampf reizt die Augen und erregt Husten.

Durch Kochen mit Wasser geht sie nur sehr langsam in wässerige Valeriansäure über; diese Umwandlung bewirken jedoch rasch heisse alkoholische Lösungen und schmelzendes Kali.

Die Bildung der wasserfreien Valeriansäure ist der der wasserfreien Buttersäure und der anderen fetten Säuren gleich. Man erhält sie nach Chiozza am besten, indem man trocknes valeriansaures Kali (durch Eindampfen seiner alkoholischen Lösung zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes bis zur beginnenden Schmelzung bereitet) mit Phosphoroxychlorid, und zwar in dem Verhältnisse von 6 Aeq. Salz auf 1 Aeq. Phosphoroxychlorid, mischt. Es tritt augenblicklich eine sehr heftige Einwirkung ein, der Geruch des Phosphoroxychlorids verschwindet vollständig, und das Ganze ist bald zu einer Salzmasse umgewandelt, die mit einem dicken, nur schwach riechenden Oel, der wasserfreien Valeriansäure getränkt ist. Der Zersetzungsprocess ist der nämliche, wie bei der Bildung der wasserfreien Essigsäure S. 617 und 618 angegeben ist.

Um dieselbe rein zu erhalten, behandelt man das Ganze zuerst mit

einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, löst sie dann in reinem alkoholfreien Aether, und lässt die ätherische Lösung, nachdem man sie mit Chlorcalcium geschüttelt hat, im Wasserbade verdampfen.

Valeriansaure Salze. Die Verbindungen der Valeriansäure mit den Metalloxyden sind meist in Wasser löslich und krystallinisch. Sie fühlen sich etwas fettig an und haben einen süsslichen Geschmack, besonders die Salze der Alkalien. Im trocknen Zustande sind sie geruchlos, aber feucht verbreiten sie den Geruch nach Valeriansäure, zumal wenn man sie mit Wasser erwärmt. Bei der trocknen Destillation geben sie anfangs Valeriansäure aus, und später treten Zersetzungsproducte derselben auf. Man erhält sie durch Uebersättigen der Metalloxyde oder ihrer kohlensauren Verbindungen mit Valeriansäure und Eindampfen zur Krystallisation, die schwer löslichen Salze auch durch doppelte Zersetzung. — Die Verbindungen der Valeriansäure mit den Oxyden der Alkoholradicale sind angenehm ätherartig riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, deren mehrere wegen ihres aromatischen Geruches in der Parfümerie angewendet werden.

Valeriansaures Kali: $KO . C_{10}H_9O_3$. Die durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Valeriansäure erhaltene wässerige Lösung hinterlässt das Salz nach dem Eindampfen als gummiartige, nicht krystallinische Masse, von stechendem, schwach alkalischem und hinterher süsslichem Geschmack. Es ist auch in Alkohol löslich, zerfliesslich, schmilzt bei 140° C. unter Ausgabe von Wasser und zerlegt sich in höherer Temperatur unter Schwärzung und Ausgabe von sauren Dämpfen.

Valeriansaures Natron. Es verhält sich dem Kalisalz sehr ähnlich, doch kann es aus der zur Syrupconsistenz abgedampften Lösung durch langsames weiteres Verdunsten über Schwefelsäure bei 32° C. krystallisirt erhalten werden. Es bildet dann eine blumenkohlartige krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst.

Valeriansaures Lithion: $LiO . C_{10}H_9O_3 + 2 HO$, krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in kugelig warzenförmigen Massen.

Valeriansaures Ammoniumoxyd erhält man durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in Valeriansäurehydrat. Nachdem das überschüssige Ammoniak durch gelindes Erwärmen ausgetrieben ist, schiesst es in feinen federartigen, schwach sauren Krystallen an, die bei 31° C. ohne Ausgabe von Ammoniak schmelzen, und dann weisse saure Nebel verbreiten, die sich zu Tropfen verdichten, welche bei Zutritt von Ammoniak krystallisiren.

Wird die wässerige Lösung, wie man sie durch Neutralisation von Valeriansäure mit Ammoniakflüssigkeit erhält, eingedampft, so verliert sie Ammoniak, und es bleibt ein saurer Syrup, der beim Uebersättigen mit Ammoniakgas krystallinisch gesteht.

Das valeriansaure Ammoniumoxyd ist in Wasser und Alkohol sehr

leicht löslich. Es wird durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsä- in Butylcyanür (Valeronitril) und Wasser zerlegt (s. S. 292).

Valeriansaurer Baryt: $BaO.C_{10}H_9O_3 + 2HO$. Die du- Neutralisation von Aetzbaryt mit Valeriansäure erhaltene wässerige L- sung setzt das Salz beim freiwilligen Verdunsten in durchsichtigen, g- zenden, leicht zerreiblichen Säulen ab, von stechend alkalischem, hinte- nach süsslichem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser (in 2 Th. Wasser von 15° C.), schwierig in Alkohol. Die Krystalle verwittern a- der Luft, verlieren aber dabei nur einen Theil ihres Krystallwassers, w- ches vollständig erst bei 130° C. fortgeht. Ueber 250° C. erhitzt er- det es weitere Zersetzung unter Ausgabe eines mit sehr leuchten- Flamme brennbaren Gases und eines flüssigen, gelblich gefärbten D- stillats, welches ein Gemenge verschiedener Substanzen ist (Dibutyl- und das sogenannte Valeral).

Valeriansaurer Strontian bleibt beim Verdunsten der wässe- gen Lösung an der Luft als zähe Masse zurück, woraus beim weite- Verdampfen über Aetzkalk lange, an der Luft verwitternde Säu- anschiessen, die nach Valeriansäure riechen, süss schmecken und in Al- kohol löslich sind.

Valeriansaurer Kalk: $CaO.C_{10}H_9O_3 + HO$. Wird wäs- rige Valeriansäure mit kohlensaurem Kalk digerirt und die Lös- langsam verdunstet, so schiesst das Salz in sternförmig gruppirten N- deln an, die süsslich schmecken, in warmer Luft verwittern und, a- 120° C. erhitzt, ihr Krystallwasser ganz verlieren. Bei 140° C. erw- chen sie und schmelzen alsbald unter Schwärzung und Ausgabe b- barer Gase. — Es ist in Wasser und heissem wässerigen Alkohol lö- lich, in absolutem Alkohol schwer löslich. Bei der trocknen Desti- lation verhält es sich dem Barytsalz analog.

Valeriansaure Magnesia. Die neutrale, süss schmeckende Lö- sung setzt das Salz beim raschen Eindampfen in Krusten, beim lang- samen Verdunsten in büschelförmig vereinigten durchsichtigen Säu- ab, die an der Luft verwittern. Es ist in Alkohol wenig löslich.

Valeriansaure Thonerde ist in Wasser fast, und in Alko- ganz unlöslich. Sie bildet sich beim Uebergiessen von Aluminiumox- hydrat mit warmer wässeriger Valeriansäure oder durch Fällen v- Thonerdelösung mit valeriansaurem Kali. Die entstehende feste Sub- stanz vertheilt sich beim Uebergiessen mit heissem Wasser in Flocken die sich nachher zu Boden setzen und zu einer talgartigen, leicht zerre- lichen, wenig süss schmeckenden Masse erstarren. Auch überschüss- Valeriansäure nimmt wenig davon auf. — Valeriansaure Bery- erde setzt sich beim Abdampfen der sehr süss schmeckenden Lösung als zähe Haut ab, und wird hernach zu einer gummiartigen Masse. — Valeriansaure Zirkonerde entsteht schwierig und langsam dur-

Auflösen der Zirkonerde in heisser wässeriger Valeriansäure. Die Lösung schmeckt süss, reagirt sauer, verliert beim Abdampfen einen Theil der Säure, und hinterlässt eine weisse, amorphe, im Wasser nicht ganz lösliche Masse, wahrscheinlich ein basisches Salz.

Valeriansaures Eisenoxydul erhält man durch Auflösen von Eisenfeile in der wässerigen Säure unter Wasserstoffgasentwickelung als schwarzbraunes Gerinnsel von süsslich schrumpfendem Geschmack.

Valeriansaures Eisenoxyd fällt auf Zusatz einer Lösung von Eisenchlorid zu einer mässig warmen Lösung von valeriansaurem Natron mit rother Farbe nieder. Die Zusammensetzung dieses Niederschlags scheint zu variiren, je nachdem man aus kalter oder warmer Lösung fällt. Jedenfalls ist es ein basisches Salz.

Valeriansaures Manganoxydul schiesst beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in stark glänzenden, fettig anzufühlenden rhombischen Tafeln an.

Valeriansaures Zinkoxyd: $ZnO.C_{10}H_9O_3 + 12\,HO$ (Wittstein). Es bildet sich langsam durch Auflösung von Zink in wässeriger Valeriansäure. Frisch gefälltes und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes kohlensaures Zinkoxyd verwandelt sich beim Uebergiessen mit Valeriansäure in ein wasserhaltiges krystallinisches Salz von obiger Zusammensetzung, woraus das Wasser erst bei 100° C. vollständig entweicht. Das beim Verdunsten der wässerigen Lösung oder beim Vermischen von schwefelsaurem Zinkoxyd mit valeriansaurem Natron sich abscheidende Salz ist wasserfrei. Das valeriansaure Zinkoxyd ist ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether; das wasserhaltige Salz bedarf 44 Thle., das wasserfreie Salz gar 90 Thle. Wasser zur Lösung, und zwar scheint kaltes Wasser mehr davon zu lösen, als heisses, da die kalt gesättigte wässerige Lösung beim Erhitzen trübe und nach dem Erkalten wieder klar wird. Die aus der wässerigen Lösung sich absetzende Verbindung bildet weisse perlglänzende Schuppen, der Borsäure ähnlich, röthet Lackmus und schmilzt bei 140° C. unter Ausgabe von Valeriansäure. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung entweicht Valeriansäure unter Abscheidung eines beim Erkalten sich nicht wieder lösenden basischen Salzes.

Das valeriansaure Zinkoxyd ist officinell; das käufliche Salz enthält zuweilen buttersaures Zinkoxyd.

Valeriansaures Kobaltoxydul trocknet beim Verdunsten der rosenrothen, durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in warmer wässeriger Valeriansäure erhaltenen Lösung zu einer violettrothen, durchscheinenden Masse ein. Aus der syrupdicken Lösung bilden sich in der Kälte violettrothe, durchsichtige, luftbeständige Säulen von süssem Geschmack. Es ist in Alkohol leicht löslich.

Valeriansaures Nickeloxydul ist in Wasser schwer löslich.

In der heissen wässerigen Säure löst sich kohlensaures Nickeloxydul nur schwierig. Valeriansäurehydrat nimmt es dagegen leicht auf und bildet damit ein grünes Oel, welches sich in kochendem Wasser wenig löst, aber mit Alkohol eine hellgrüne Lösung giebt, die beim Abdampfen ein blassgrünes Pulver absetzt.

Valeriansaures Bleioxyd: $PbO . C_{10} H_9 O_3$. Kohlensaures Bleioxyd löst sich langsam in wässeriger Valeriansäure. Man erhält es aus der sehr süss schmeckenden Lösung beim raschen Verdunsten als zähe fadenziehende Masse, beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure setzt es sich in weissen glänzenden Krystallblättchen ab.

Ein basisch valeriansaures Bleioxyd: $PbO . C_{10} H_9 O_3 + 2 PbO$, entsteht, wenn man fein gepulvertes Bleioxyd im Ueberschuss mit Valeriansäurehydrat digerirt, wobei sie sich unter Wärmeentwickelung rasch vereinigen. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Verdunsten des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure erhält man es in glänzenden halbkugelförmig vereinigten feinen Nadeln, die aus der Luft Kohlensäure aufnehmen, und dann nach Valeriansäure riechen. Es ist in Wasser wenig löslich.

Valeriansaures Wismuthoxyd: $3 Bi O_3 . 2 C_{10} H_9 O_3 + 4 HO$. Dieses basische Salz fällt als weisses lockeres Pulver nieder, wenn man die gemischten Lösungen von salpetersaurem Wismuthoxyd und valeriansaurem Natron mit kohlensaurem Natron beinahe sättigt. Das bei 50° C. getrocknete Salz fand Wittstein nach obiger Formel zusammengesetzt.

Valeriansaures Kupferoxyd: $Cu O . C_{10} H_9 O_3 + HO$. Die Valeriansäure löst metallisches Kupfer bei Zutritt von Luft in kleiner Menge auf und färbt sich dadurch grün. Durch Sättigen der reinen wässerigen Säure mit Kupferoxyd oder durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd mit valeriansaurem Barytoxyd erhält man eine grüne Salzlösung, woraus obige Verbindung in liniengrossen Kryställchen anschiesst, die ihr Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure leicht verlieren. Auch Alkohol löst das Salz auf.

Versetzt man die wässerige Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit Valeriansäurehydrat, so erscheinen beim Schütteln grüne Oeltropfen von wasserfreiem valeriansauren Kupferoxyd, die sich nach einiger Zeit unter Aufnahme von Wasser in ein grünblaues Krystallmehl verwandeln. — Die Buttersäure erzeugt in essigsaurem Kali sogleich einen krystallinischen Niederschlag, und zeigt also in dieser Beziehung von der Valeriansäure ein verschiedenes Verhalten.

Valeriansaures Quecksilberoxyd. Quecksilberoxyd löst sich in warmem Valeriansäurehydrat und bildet damit ein Oel, welches beim Erkalten zu einer rothen pflasterähnlichen Masse erstarrt. Dieselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber in heissem Wasser; aus dieser

farblosen Lösung setzt sich beim Erkalten das Salz in weissen zarten Nadeln ab. Man erhält es ebenfalls in diesen feinen Nadeln krystallinisch ausgeschieden, wenn man Quecksilberchlorid mit valeriansaurem Kali versetzt. Bei mässigem Erwärmen verliert es Valeriansäure und geht dann in eine rothe basische Verbindung über.

Valeriansaures Silberoxyd: $AgO.C_{10}H_9O_3$, fällt beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd und valeriansaurem Natron käsig nieder, wird aber nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit krystallinisch. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, und krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten oder auch beim Einkochen in weissen silberglänzenden Blättchen. Es wird am Lichte geschwärzt, giebt beim Erhitzen Valeriansäure aus, und schmilzt hernach zu einer dunklen Masse, die bei weiterem Erhitzen höchst widrig riechende Dämpfe ausstösst. Schliesslich bleibt reines metallisches Silber zurück.

Valeriansaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{10}H_9O_3$, erhält man nach H. Kopp durch Destillation von 4 Thln. valeriansaurem Natron, 3 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Holzgeist. Nachdem man das Uebergegangene mehrmals wieder in die Retorte zurückgegossen hat, wird schliesslich das Destillat mit Kalkmilch und dann mit Wasser geschüttelt, hernach über Chlorcalcium entwässert, und die davon wieder abgegossene Flüssigkeit rectificirt. Was mit eingelegtem Platindraht bei 114° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen, und ist reines valeriansaures Methyloxyd, eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von starkem gewürzhaften Geruch, der an den der Valeriansäure und des Methyloxydhydrats erinnert. Es hat 0,8806 specif. Gewicht bei 16° C., siedet bei 114° C.

Valeriansaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{10}H_9O_3$, durch Destillation von 8 Thln. valeriansaurem Natron mit 10 Thln. 88grädigen Alkohol und 5 Thln. Schwefelsäure auf ähnliche Weise gewonnen und gereinigt, wie die vorige Verbindung, ist eine wasserhelle Flüssigkeit von starkem Obstgeruch. Es hat 0,8659 specif. Gewicht bei 18° C., siedet bei 133,2° C.; seine Dampfdichte ist gleich 4,558 gefunden. — Starkes Ammoniak, längere Zeit damit in Berührung, verwandelt es in Valeramid: $C_{10}H_{11}O_2N = (C_8H_9)C_2O_2, H_2N$, und Alkohol.

Valeriansaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.C_{10}H_9O_3$. Dieses ätherische Oel entsteht durch Destillation von Valeriansäure mit Amyloxydhydrat oder besser von valeriansaurem Natron mit einer Mischung von Amyloxydhydrat und Schwefelsäure. Man erhält es in ziemlicher Menge zugleich mit Valeral als Nebenproduct bei der Darstellung von Valeriansäure und doppelt chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Amyloxydhydrat auf die S. 867 beschriebene Weise. Nachdem man dem gesammten Destillate durh Schütteln mit verdünnter Natronlauge die

Valeriansäure entzogen hat, wird die davon abgenommene Oelschicht mit saurem schwefligsauren Natron gemischt, um das Valeral zu entziehen. Das von der entstandenen Krystallmasse getrennte Oel, ein Gemenge von valeriansaurem Amyloxyd und Amyloxydhydrat, wird mit Wasser gewaschen und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei geht zuerst das Amyloxydhydrat über; wenn die allmälig steigende Siedetemperatur 180° C. erreicht hat, wechselt man die Vorlage. Was nun zwischen 183° bis 187° C. übergeht, ist ziemlich reines valeriansaures Amyloxyd. Durch abermalige Rectification dieses Products erhält man die Verbindung rein und von constantem Siedepunkt (beobachtet 183,3; corrigirt = 188° C.). Ihre Dampfdichte ist gleich 6,17 gefunden (Balard).

Das valeriansaure Amyloxyd besitzt einen starken, nach Verdünnung mit dem 5- bis 6fachen Volumen Alkohol sehr angenehmen aromatischen Geruch nach Aepfeln, und kommt unter dem Namen Aepfel... als Aroma in dem Handel vor. Es ist metamer mit dem Valeral $C_{10}H_{10}O_2$, unterscheidet sich aber von diesem wesentlich dadurch, dass es sich mit sauren schwefligsauren Alkalien nicht vereinigt, und dass es durch Erhitzen mit wässeriger Kalilauge leicht in valeriansaures Kali und Amyloxydhydrat zerfällt. Durch Destillation mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht es grösstentheils in Valeriansäure über.

Valeriansaures Allyloxyd: $C_6H_5O . C_{10}H_9O_3$, wird aus Allyljodür und valeriansaurem Silberoxyd auf gleiche Weise erhalten, wie das buttersaure Allyloxyd (s. d. S. 855). Es ist eine farblose, bei 162° C. siedende ätherartige Flüssigkeit von aromatischem, an das valeriansaure Aethyloxyd erinnerndem Geruch. Es ist leichter als Wasser und darin unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar.

Neutrales valeriansaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . 3C_{10}H_9O_3$ (Trivalerin; Triphocenin). Es entsteht durch achtstündiges Erhitzen der einfach basischen Verbindung mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Valeriansäure auf 220° C. Das nach dem beim essigsauren Lipyloxyd (S. 828) beschriebenen Verfahren gereinigte Product von obiger Zusammensetzung ist ein neutrales, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether mischbares Oel von schwachem unangenehmen Geruch. — Eine Mischung von Alkohol und Salzsäure zerlegt es nach wenigen Tagen in valeriansaures Aethyloxyd und Glycerin.

Einfach basisches valeriansaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{ \begin{matrix} 2C_{10}H_9O_3 \\ HO \end{matrix} \right.$ (Divalerin; Diphocenin). Es bildet sich beim Erhitzen einer Mischung von Glycerin und mit ein wenig Wasser verdünnter Valeriansäure auf 275° C., und stellt, auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung weiter gereinigt, ein neutrales Oel dar, von unangenehmem Thrangeruch und bitterem aromatischen Geschmack. Es hat 1,059

specif. Gewicht, und wird bei — 40° C. zu einer halbweichen aber noch durchsichtigen Masse. — Mit dem halben Volumen Wasser versetzt, bildet es keine klare Mischung; die 8- bis 10fache Menge Wasser erzeugt eine sehr wenig beständige Emulsion, woraus sich jene Verbindung vollständig wieder abscheidet. Auch durch grösseren Zusatz von Wasser wird keine Lösung bewirkt. — Durch Behandlung mit Aetzbaryt oder mit einer Mischung von Alkohol und Salzsäure wird es leicht zerlegt, im letzten Falle entsteht neben Glycerin valeriansaures Aethyloxyd. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine Mischung von einfach basischem valeriansaurem Lipyloxyd und Alkohol der Luft aussetzt, nicht aber bei Abschluss der Luft. — Wasser, Essigsäure oder Salzsäure, damit etwa 60 Stunden lang auf 100° C. erhitzt, bewirken ebenfalls jene Zerlegung. — Ammoniak verwandelt sich langsam damit in Valeramid und Glycerin.

Zweifach basisches valeriansaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix} C_{10}H_9O_3 \\ 2HO \end{matrix}\right.$ (Monovalerin; Monophocenin), entsteht durch dreistündiges Erhitzen von Valeriansäurehydrat und überschüssigem Glycerin auf 200° C.; es ist ein neutrales riechendes Oel von 1,0 specifischem Gewicht bei 16° C. Es mischt sich mit $^1/_2$ Vol. Wasser zu einer klaren Flüssigkeit; auf weiteren Zusatz aber von der gleichen Menge Wasser sondert sich jene Verbindung wieder aus. Auch das 8- bis 10fache Volumen Wasser bewirkt diese Ausscheidung, dagegen löst es sich beim Schütteln mit der 100fachen Menge Wasser wieder auf.

Die obigen drei Verbindungen des Lipyloxyds mit Valeriansäure erleiden an feuchter Luft eine Zersetzung, und werden schon nach wenigen Wochen sauer von ausgeschiedener Valeriansäure. — Dieselben finden sich in der Natur neben einander fertig gebildet, und constituiren das Phocenin, welches einen Bestandtheil des Delphinöls ausmacht.

Trichlorvaleriansäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{10}H_6Cl_3O_3 = HO . \left(C_8\left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cl_3 \end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O$. — Sie ist ein farb- und geruchloses, klares Oel von brennendem Geschmack, verursacht auf der Zunge einen weissen Fleck, ist schwerer als Wasser, löst davon auf und verbindet sich damit zu einem in Wasser untersinkenden Hydrat, welches im Vacuum selbst bei 100° C. dieses Wasser nicht völlig wieder verliert. Sie ist bei 30° C. dünnflüssig, bei Mittelwärme halbflüssig, und wird bei — 18° C. sehr dick.

Man erhält sie nach Dumas und Stass, wenn man im Dunkeln trocknes Chlorgas durch Valeriansäurehydrat leitet. Die Reaction ist anfangs ziemlich heftig, und es muss deshalb die Valeriansäure zuerst gut abgekühlt werden. Hernach, wenn sie dickflüssiger wird, erwärmt

man auf 50° bis 60° C. so lange, bis keine Salzsäure mehr entwei-
und leitet dann noch bei dieser Temperatur etwa 2 Stunden lang trock-
Kohlensäure hindurch, um alles Chlor und alle Salzsäure auszutreiben.
Die so gewonnene Säure hat die obigen Eigenschaften.

Auf 110° bis 120° C. erhitzt, erleidet sie Zersetzung unter Aus-
von viel Salzsäure. — Sie wird von den Alkalien gelöst, und aus den
Salzen durch Säuren unverändert gefällt. — Die verdünnte wäss-
Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt, aber …
Hydrat erzeugt damit einen starken, in Salpetersäure unlöslichen Nie-
schlag. Vielleicht entsteht beim Erwärmen des Silbersalzes eine Ch-
oxyvaleriansäure.

Tetrachlorvaleriansäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{10}H_5Cl_4O_3 = HO.\left(C_8\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_4\end{matrix}\right.\right)C_2O_2.O$

Sie ist ein farb- und geruchloses, halbflüssiges Oel, welches in-
bei — 15° C. noch flüssig bleibt, besitzt einen brennenden, etwas b…
Geschmack, ist schwerer als Wasser, und in viel Wasser, wie auch …
Alkohol und Aether löslich.

Man erhält sie durch Einleiten von trocknem Chlorgas in Va-
riansäure unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, wobei an-
abgekühlt, später aber auf etwa 60° C. erhitzt werden muss. We-
schliesslich das Chlor unverändert hindurchgeht und keine Salzsäure-
dämpfe mit sich führt, leitet man noch, wie bei der Trichlorvaleriansäure,
eine Zeitlang Kohlensäure hindurch, um das aufgelöste Chlor und …
Salzsäure daraus zu verjagen.

Die Tetrachlorvaleriansäure nimmt wie die Valeriansäure, 2 At.
Wasser auf, wenn man sie mit wenig Wasser schüttelt, und vereinigt
sich zu einem dünnflüssigen Oel, welches schwerer ist als Wasser; die
darüber stehende Flüssigkeit ist eine wässerige Lösung derselben. Auf
Zusatz von mehr Wasser löst sich Alles auf. Diese gewässerte Säure
zersetzt sich beim Erwärmen unter Ausgabe von Salzsäure, selbst schon
bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nach mehrtägigem Stehen. Auch
die alkoholische Lösung erfährt allmälig die gleiche Zersetzung.

Die Säure treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure
aus. Die so gewonnenen Verbindungen derselben mit Kali, Natron und
Ammoniumoxyd haben einen scharfen, bitteren Geschmack, und lassen
in concentrirter Lösung auf Zusatz einer stärkeren Säure gewässerte
Tetrachlorvaleriansäure wieder fallen.

Tetrachlorvaleriansaures Silberoxyd: $AgO.C_{10}(H_5Cl_4)O_3$
scheidet sich beim Eintragen des Ammoniaksalzes in salpetersaure Silber-
lösung als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Die Verbindung
ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Salpetersäure. Sie erleidet

sowohl im Lichte wie auch schon im Dunkeln allmälig eine Zersetzung, wobei Chlorsilber und eine auf dem Papier Flecken erzeugende Substanz entsteht, vielleicht Trichloroxyvaleriansäure: $HO.\left(C_8\begin{cases}H_5\\Cl_3\\HO_2\end{cases}\right)C_2O_2,O.$

Andere Salze sind nicht dargestellt.

Nitrovaleriansäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{10}H_8(NO_4)O_3 = HO.\left(C_8\begin{cases}H_8\\NO_4\end{cases}\right)C_2O_2,O.$ — Diese Säure krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in schönen rhombischen Tafeln, welche oft in der Art wie Dachziegel sich über einander lagern. Sie löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, auf dessen Oberfläche sie oft in rotirende Bewegung geräth. Schon bei 100° C. fängt sie an zu sublimiren, ihr Siedepunkt liegt jedoch bedeutend höher.

Man erhält die Nitrovaleriansäure durch anhaltendes Erhitzen von Valeriansäure in einer tubulirten Retorte mit Salpetersäurehydrat. Dessaignes hat dieselben 18 Tage lang ununterbrochen beinahe bis zum Sieden erhitzt, und von Zeit zu Zeit neue Salpetersäure nachgegossen, so dass das Flüssigkeitsvolumen nahezu dasselbe blieb. Ungeachtet der langen Einwirkung blieb ein beträchtlicher Theil der Valeriansäure unverändert. Wird zuletzt die Flüssigkeit destillirt, so sieht man mit der ersten Hälfte derselben ein farbloses Oel von sauren Eigenschaften übergehen, dessen Volumen beim Waschen mit Wasser abnimmt, und welches zuweilen fest wird. Seine Zusammensetzung und chemische Natur sind nicht näher erforscht. Wenn im weiteren Verlaufe der Destillation aufs Neue reichliche rothe Dämpfe auftreten, so unterbricht man dieselbe, und dampft nun den Rückstand in einer Porcellanschale zur Syrupconsistenz ein. Nach einiger Zeit setzt sich dann hieraus die Nitrovaleriansäure in kleinen Krystallen ab, welche man durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, und durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren völlig reinigt. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat sie obige Zusammensetzung.

Ueber die Verbindungen der Nitrovaleriansäure liegen nur folgende kurze Angaben vor. Das Baryt- und Kalksalz sind leicht in Wasser löslich, letzteres krystallisirt in Nadeln. Das Eisenoxydsalz fällt beim Vermischen des Kalksalzes mit Eisenchlorid unlöslich und mit ähnlicher Farbe nieder, wie das bernsteinsaure Eisenoxyd. — Das Bleisalz ist sehr leicht löslich im Wasser und krystallisirt in zarten Prismen.

Das nitrovaleriansaure Silberoxyd: $AgO.C_{10}\begin{Bmatrix}H_8\\NO_4\end{Bmatrix}O_3$ (bei 100° C. getrocknet) krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung beim Erkalten in zarten glänzenden Prismen.

Amidovaleriansäure.

Von v. Gorup-Besanez als Bestandtheil der Bauchspeicheldrüse des Ochsen entdeckt (Annalen der Chemie, Bd. 98, S. 15 ff.).

Zusammensetzung: $HO.C_{10}H_{10}NO_3 = HO.\left(C_8\left\{\begin{matrix}H_8\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3$.

Die Amidovaleriansäure setzt sich aus der wässerigen Lösung in weissen glänzenden, mit dem blossen Auge erkennbaren, prismatischen Krystallen ab, die einzeln und in Flüssigkeiten betrachtet, durchsichtig sind, aber trocken und in grösserer Menge undurchsichtig erscheinen, dabei aber nicht das blendend weisse cholesterinähnliche Aussehen haben wie die Amidocapronsäure (Leucin), mit der sie in der Bauchspeicheldrüse gemeinsam vorkommt und auch sonst manche Aehnlichkeit hat. Mikroskopische Krystallisationen stellen sich als breite rhombische Tafeln und Prismen dar, die meist sternförmig gruppirt sind, wenn dieselben sich aus heissem Weingeist ausscheiden. Die wässerige Lösung unter dem Mikroskop verdunstet, krystallisirt in farrenkrautähnlich, zuweilen auch garbenförmig gruppirten feinen Nadeln, die bei zu rasch erfolgender Krystallisation einen dem milchsauren Kalk ähnlichen Habitus besitzen.

Die Amidovaleriansäure ist vollkommen geruchlos, besitzt aber einen deutlich bitterlichen scharfen Geschmack. Sie ist leichter in Wasser, darin löslich, jedoch wie es scheint, etwas schwieriger löslich als die Admidocapronsäure, und noch viel weniger, als diese, in kochendem Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Der verschiedene Grad der Löslichkeit der Amidovaleriansäure und der Amidocapronsäure in heissem Alkohol dient als Mittel, um beide von einander zu trennen. Die wässerige concentrirte Lösung reagirt vollkommen neutral. — Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie rasch und ohne Rückstand mit bläulicher Flamme. In einer trocknen Glasröhre vorsichtig erwärmt, schmilzt sie und sublimirt zum Theil in dicht verfilzten, gelblichen Nadeln und Flocken, aber stets unter partieller Zersetzung und Entwickelung stark alkalisch reagirender, nach Häringslake riechender Dämpfe. Durch diese partielle Zersetzung entsteht ohne Zweifel (nach Analogie des Verhaltens der Amidopropionsäure und Amidocapronsäure) Butylamin und Kohlensäure:

$$\underbrace{HO.\left(C_8\left\{\begin{matrix}H_8\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3}_{\text{Amidovaleriansäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Butylamin}} + C_2O_4.$$

Mit Kalihydrat zusammengerieben und gelinde erwärmt, entwickelt sie keine Spur von Ammoniak, ebensowenig mit Kalilauge. Diese und Ammoniak, wie auch Säuren, lösen sie leicht und ohne Zersetzung. Die Verbindungen mit Säuren sind im Wasser weit löslicher als die ent-

sprechenden Verbindungen der Amidocapronsäure, sie verwittern nicht wie diese, sondern zerfliessen an der Luft. Die salpetersaure Verbindung krystallisirt in breiten Blättern und Prismen, die salzsaure Verbindung schwierig in Nadeln. Beide sind in Alkohol löslich. — Mit Platinchlorid scheint sie keine Doppelverbindung einzugehen.

Die Darstellung der Amidovaleriansäure aus der Bauchspeicheldrüse geschieht nach Gorup-Besanez auf folgende Weise: Möglichst grosse Mengen der Drüsen (etwa 10 bis 30 Pfund) werden sorgfältig zerkleinert, wo es angeht gehackt, und mit kaltem Wasser vollständig erschöpft. Die durchgeseihte, sauer reagirende, rothgefärbte Flüssigkeit wird durch wiederholtes Aufkochen von Albumin und Faserstoff befreit, und die von dem Coagulum durch Auspressen getrennte Flüssigkeit mit der übrigen vereinigt. Die Farbe des klaren, deutlich sauren Filtrats ist hell weingelb. Dasselbe wird so lange mit einer concentrirten Lösung von Aetzbaryt versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag von schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt nebst phosphorsaurer Magnesia erfolgt, alsdann filtrirt, das Filtrat im Wasserbade sehr vorsichtig bis zur Syrupconsistenz abgedampft und zur Krystallisation hingestellt.

Es scheiden sich alsbald sehr reichliche Mengen einer im Aeussern der rohen Amidocapronsäure sehr ähnlichen Substanz ab, ein Gemenge von Amidocapronsäure und Amidovaleriansäure. Aus diesem Gemenge wird durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Alkohol von 0,82 specifischem Gewicht der grösste Theil der Amidocapronsäure nebst etwas Amidovaleriansäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich zuerst wieder ein Gemenge von beiden, später fast reine Amidocapronsäure aus. Wird jene in kochendem Alkohol ungelöst gebliebene Substanz wiederholt mit neuen Mengen siedenden Alkohols von der angegebenen Stärke behandelt, so löst sich schliesslich Alles auf. Die beim Erkalten dieser Filtrate zuerst erscheinenden Krystallisationen sind kugelige Massen, die unter dem Mikroskop als sehr feine, kugelförmig verfilzte Nadeln erscheinen; die späteren Krystallisationen stellen mit blossem Auge leicht erkennbare, wohl ausgebildete sternförmig gruppirte durchsichtige Prismen dar, von ganz anderem Aussehen, als die entsprechenden Ausscheidungen der Amidocapronsäure. Durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem starken Alkohol erhält man die Amidovaleriansäure vollkommen rein und mit den angegebenen Eigenschaften.

Valeroxylchlorid.

Chlorvaleryl. — Zusammensetzung: $C_{10}H_9O_2Cl = (C_8H_9)C_2O_2, Cl$.

Es ist ein farbloses, leicht bewegliches, an der Luft rauchendes Liquidum (Moldenhauer), dessen chemisches Verhalten und Darstel-

lung mit dem vom Acetoxylchlorid und Butyroxylchlorid übereinkommt. Es hat 1,005 specifisches Gewicht bei 6° C., und siedet zwischen 115° und 120° C. (Bechamp).

Es lässt sich sowohl nach dem Seite 694 beschriebenen Gerhardt-schen Verfahren durch Behandlung von valeriansaurem Natron mit Phosphoroxychlorid, als auch durch Erhitzen von Dreifach-Chlorphosphor mit Valeriansäure auf ähnliche Weise, wie Seite 695 angegeben ist, darstellen. Bei Anwendung der letztern Darstellungsmethode erhitzt man die Mischung von 2 Aeq. Valeriansäurehydrat und 1 Aeq. Dreifach-Chlorphosphor anfangs auf 80° C. und dann auf 100° C., so lange noch Salzsäuregas entweicht. Das hierbei nach der Seite 696 gegebenen Gleichung erzeugte Valeroxylchlorid wird hernach über freiem Feuer abdestillirt. Da hierbei die rückständige phosphorige Säure eine Zersetzung erfährt, und das Destillat in Folge dessen noch Phosphor beigemengt enthält, so ist es noch einmal zu rectificiren, wodurch man es vollkommen rein erhält (Bechamp).

Valeroxylbromid, bei 143° C. siedend, hat Bechamp auf gleiche Weise durch Behandlung von Valeriansäurehydrat mit Bromphosphor dargestellt, seine sonstigen Eigenschaften aber nicht näher angegeben.

Butylaldehyd; Valeriansäure-Aldehyd.

Butylhydrocarbonoxyd; Valeraldehyd; Valeral.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$. — Es ist ein farbloses, auf Wasser schwimmendes und damit nicht mischbares Liquidum von eigenthümlich starkem, leicht zum Husten reizendem Geruch und schärfem bittern Geschmack. Es hat 0,8057 specif. Gewicht bei 17° C., siedet bei 93° C. (H. Kopp), besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen und ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Zu seiner Darstellung liefert das Amyloxydhydrat das geeignetste Material. Durch Erhitzen desselben mit starker Salpetersäure oder mit einer Mischung von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure, auch mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man neben verschiedenen anderen Producten (Valeriansäure und valeriansaurem Amyloxyd) Butylaldehyd. Am ergiebigsten ist folgendes Verfahren: 500 Gramme zweifach chromsaures Kali werden in etwa 10 Pfund heissen Wassers gelöst und mit 650 Grammen Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung erhitzt man in einer geräumigen tubulirten, mit einem Kühlapparat verbundenen Retorte auf circa 90° C., und lässt dann durch ein in den Tubulus eingesetztes Trichterrohr so lange Amyloxydhydrat (im Ganzen gegen 400 Grm.) in kleinen Portionen einfliessen, bis ein neuer Zusatz keine bemerkbare Reaction mehr hervorbringt und die gelbe Farbe in Grün übergegangen

st. Erst zuletzt wird wieder durch untergelegte Kohlen erhitzt, und die grüne Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, als man noch Oeltropfen in die Vorlage übergehen sieht. Das Destillat besteht aus zwei Flüssigkeitsschichten, einer schweren wässerigen und einem darauf schwimmenden Oel. Letzteres enthält das gebildete Butylaldehyd, noch gemengt mit Valeriansäure, valeriansaurem Amyloxyd und unverändertem Amyloxydhydrat. Um daraus das Butylaldehyd abzuscheiden, entfernt man zunächst die Valeriansäure durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, und mengt dann den nicht gelösten Theil des abgehobenen Oels mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron. Durch das hierbei krystallinisch sich ausscheidende schwefligsaure Butylaldehyd-Natron gesteht meist die ganze Masse zu einem krystallinischen Magma. Man presst die Krystallmasse am besten zwischen Leinwand und hernach zwischen Fliesspapier, und trocknet sie schliesslich an der Luft bei gelinder Wärme. Von obigen 500 Grammen doppelt chromsauren Kalis gewinnt man etwa 140 Gramme dieses trocknen Salzes. Um daraus das Butylaldehyd abzuscheiden, zersetzt man es durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt das Destillat zur Entfernung der schwefligen Säure erst mit Sodalösung und dann mit Wasser, und rectificirt schliesslich das davon abgehobene klare Oel, nachdem man es eine Zeitlang über geschmolzenem Chlorcalcium hat stehen lassen. Der bei 93° C. übergehende Theil des Destillats ist reines Butylaldehyd.

Parkinson empfiehlt zur Darstellung des Butylaldehyds folgendes, jedoch weniger ergiebige Verfahren. Man mischt 11 Thle. Amyloxydhydrat mit $16^1/_3$ Thln. Schwefelsäure, die zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und lässt diese Mischung allmälig und unter Vermeidung zu starker Erhitzung durch ein Trichterrohr in eine tubulirte Retorte einfliessen, worin sich eine wässerige Lösung von $12^1/_3$ Thln. doppelt chromsauren Kalis befindet. Die durch die Einwirkung der sauren Mischung auf das doppelt chromsaure Kali erzeugte Wärme reicht hin, um den grössten Theil des gebildeten Butylaldehyds zu verflüchtigen, welches, durch ein Kühlrohr condensirt, sich in der Vorlage ansammelt. Erst zuletzt erhitzt man die Retorte durch untergelegte Kohlen, um die Operation zu Ende zu führen. Das ölige Destillat wird dann weiter behandelt wie vorhin angegeben.

Butylaldehyd bildet sich ausserdem noch aus verschiedenen anderen Stoffen; so hat Keller dasselbe neben anderen Aldehyden bei der Destillation von Weizenkleber mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein erhalten. Chancel beschreibt unter dem Namen Valeral eine Verbindung von denselben Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung wie das Butylaldehyd, welche er durch trockne Destillation des valeriansauren Baryts gewann. Ebersbach hat denselben Körper durch Destillation einer Mischung von 6 Thln. valeriansauren Kalk und 1 Thl. Kalkhydrat in kleinen Portionen erhalten. Das angenehm ätherartig riechende

Product wurde, nachdem es mit etwas Kalilauge und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, mit eingesenktem Thermometer destillirt, was über 120° C. übergegangen war, mit concentrirter Lösung von saurem schwefligsauren Kali geschüttelt, und die abgepresste Krystallmasse durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt. Das übergegangene Oel wurde dann wieder mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Für die Frage, ob dieses Valeral mit dem Butylaldehyd identisch sei, ist einerseits der Umstand von Bedeutung, dass es Ebersbach nicht gelang, ein Product von dem nämlichen Siedepunkte zu gewinnen, das das Butylaldehyd besitzt (93° C.). Jenes Valeral destillirte erst zwischen 100° C. und 110° C. über, und war überhaupt nicht auf eine constante Siedetemperatur zu bringen. Andererseits dürfte dabei auch die Erfahrung wohl einige Berücksichtigung verdienen, dass die Salze der fetten und aromatischen Säuren bei der trocknen Destillation in der Regel keine Aldehyde, sondern Acetone liefern.

Ich vermuthe, dass obiges, durch trockne Destillation von valeriansaurem Baryt oder Kalk erhaltene, und als Valeral bezeichnete Product nicht identisch mit dem Butylaldehyd, noch überhaupt ein Aldehyd ist, sondern dass es zur Classe der Acetone gehört und zu der Valeriansäure etwa in ähnlichem Verhältnisse steht, wie das Seite 860 beschriebene sogenannte Butyral zur Buttersäure. Jenes Valeral ist vielleicht identisch mit dem Diäthylaceton (s. d. S. 813) oder dem isomeren Methylpropylaceton (s. d. S. 864), oder ist gar ein Gemenge von beiden. Letztere Annahme findet in der Angabe von Ebersbach Unterstützung, dass sein Valeral, ungeachtet die durch die Analyse gefundenen Zahlen genau mit denjenigen übereinstimmen, welche nach der empirischen Formel $C_{10}H_{10}O_2$ berechnet werden, doch, wie schon bemerkt, keinen constanten Siedepunkt zeigte, sondern dass dasselbe stets zwischen 100° C. und 110° C. überdestillirte. Gerade so würde eine Mischung von dem bei 100° C. siedenden Diäthylaceton und dem bei 110° C. siedenden Methylpropylaceton sich verhalten.

Bei der trocknen Destillation des valeriansauren Kalks wird sich neben den letztgenannten Verbindungen auch noch ölbildendes Gas oder eine homologe Verbindung, etwa Butylen, erzeugen, wenn die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$\underbrace{2\,[CaO\,.\,(C_8H_9)\,C_2O_2,\,O]}_{\text{valeriansaurer Kalk}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Diäthylaceton}} + \underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen}} + 2\,CaO\,.\,C_2O_4$$

Wahrscheinlich entsteht aus valeriansaurem Kalk zunächst das Aceton der Valeriansäure, das Dibutylaceton: $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}C_2O_2$, und dieses zerfällt dann durch die hohe Temperatur, wobei es gebildet wird, sofort in

weitere Zersetzung unter Ausgabe von Butylen, theils in Diäthylaceton, theils in Methylpropylaceton:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_8 H_9 \end{matrix}\right\} C_2 O_2}_{\text{Dibutylaceton}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} C_2 O_2}_{\text{Diäthylaceton}} + \underbrace{C_8 H_8}_{\text{Butylen}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_8 H_9 \end{matrix}\right\} C_2 O_2}_{\text{Dibutylaceton}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_6 H_7 \end{matrix}\right\} C_2 O_2}_{\text{Methylpropylaceton}} + \underbrace{C_8 H_8}_{\text{Butylen}}$$

Das Butylaldehyd wird durch Sauerstoffgas, besonders in Berührung mit Platinschwamm, wie auch durch verschiedene andere Oxydationsmittel leicht zu Valeriansäure oxydirt. — Lässt man es auf schmelzendes Kalihydrat tropfen, so geht es unter Wasserstoffgasentwickelung in valeriansaures Kali über.

Fünffach-Chlorphosphor bewirkt gleich wie bei dem Methylaldehyd eine Substitution der beiden Sauerstoffatome durch Chlor und erzeugt daraus die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 Cl_2$. Nach Ebersbach erhält man dieselbe, wenn man Butylaldehyd mit mehr als der äquivalenten Menge Fünffach-Chlorphosphor (bei Anwendung äquivalenter Mengen tritt Schwärzung ein) erhitzt, nach dem Verschwinden des Chlorphosphors mit Wasser vermischt, das zu Boden sinkende Oel mit Wasser wäscht, darauf über Chlorcalcium trocknet und der Destillation unterwirft; der grösste Theil desselben geht bei 130° C. über. — Dieser Theil des Destillats, welcher obige Zusammensetzung hat, ist wasserhell, leicht beweglich, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Es hat einen schwachen, nicht unangenehmen, ätherischen Geruch, 1,05 specif. Gewicht bei 24° C., und brennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird ihm Chlor entzogen, doch ist nicht ermittelt, in welche Verbindung es dabei übergeht. Möglicher Weise entsteht eine dem Acetal (siehe dieses S. 728) correspondirende Verbindung: $2\,C_4 H_5 O \,.\, \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 O_2$, nach folgender Zersetzungsgleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 Cl_2 + 2\,(KO \,.\, C_4 H_5 O) = 2\,C_4 H_5 O \,.\, \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 O_2 + 2\,KCl.$$

Da die aus dem Methylaldehyd auf gleiche Weise entstehende Verbindung: $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 Cl_2$, in ihrem chemischen Verhalten von dem gleich zusammengesetzten Aethylenchlorid: $C_4 H_4 Cl_2$, abweicht, so ist wahrscheinlich auch jene aus dem Butylaldehyd hervorgehende Chlorverbindung nur isomer, und nicht identisch mit dem Amylenchlorid: $C_{10} H_{10} Cl_2$, dem noch darzustellenden ersten Product der Vereinigung des Amylens mit Chlor.

Natrium wird von Butylaldehyd unter Wasserstoffentwickelung und starker Erhitzung aufgelöst; die Masse wird dickflüssig und die Einwirkung des Natriums muss dann durch Wärme unterstützt werden. Die resultirende Verbindung stellt schliesslich eine gallertartige, gelb gefärbte Masse dar, woraus Jodäthyl durch 16stündiges Erhitzen auf 120° C. die Abscheidung einer grossen Menge Jodnatrium bewirkt. Wird alsdann die Masse mit Wasser gewaschen, und das ölige Product, nachdem daraus das überschüssige Jodäthyl durch Erhitzen im Wasserbade entfernt ist, der fractionirten Destillation unterworfen, so erhält man eine bei etwa 200° C. siedende, in Wasser untersinkende, und damit nicht mischbare, aber in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruch und beissendem Geschmack, die nach der Formel $C_{18}H_{18}O_2$ zusammengesetzt ist, und die sich als zweifach äthylirtes Butylaldehyd: $\left(C_8\left\{\begin{matrix}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right)\\C_4H_5\right\}C_2O_2$, ansehen lässt (Ebersbach).

Verbindungen des Butylaldehyds. Ammoniakgas wird von Butylaldehyd rasch unter beträchtlicher Wärmeentwickelung absorbirt und es entsteht ein dicker Syrup, woraus sich bei mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte eine Masse feiner prismatischer Krystalle ausscheidet, die beim Erwärmen und beim Stehen an der Luft wieder zur syrupdicken Flüssigkeit werden. Dieses Product ist das dem Aldehyd-Ammoniak correspondirende **Butylaldehyd-Ammoniak**, nach der Formel

$$C_{10}H_{10}O_2, H_3N = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H_4N\end{matrix}\right\}C_2O_2$$

zusammengesetzt, nachdem man es im Vacuum über einer Mischung von Aetzkalk und Chlorammonium entwässert hat. Es ist in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, in Wasser unlöslich (Parkinson). Ebersbach giebt an, auf diese Weise keine Krystalle erhalten zu haben; er hat jedoch beobachtet, dass nach dem Vermischen von Butylaldehyd mit dem 1000fachen Volumen Wasser auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine milchige Trübung entsteht, und dass schon nach mehreren Stunden Krystalle sich bilden, deren Abscheidung oft Monate lang fortdauert.

Mit Schwefelwasserstoff giebt es eine dem Thialdin correspondirende Verbindung, die jedoch schwierig krystallisirt (Parkinson).

Wird das Butylaldehyd-Ammoniak in einer Retorte mit Blausäure und Salzsäure so lange gekocht, bis die aus dieser geschmolzenen Ammoniakverbindung bestehende Oelschicht vollständig verschwunden ist, so hat man eine Lösung von Salmiak und der Chlorwasserstoffverbindung der Amidocapronsäure (s. d. unten), deren Bildung hier gerade so erfolgt, wie die der Chlorwasserstoff-Amidopropionsäure aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H_4N\end{matrix}\right\}C_2O_2 + HC_2N + 2HCl + HO = \left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right)C_2O_3, O.HCl + H_4NCl.\right.$$

Butylaldehyd-Ammoniak; Blausäure; Chlorwasserstoff-Amidocapronsäure.

Beim Zusammenkommen von Butylaldehyd mit den sauren schwefligsauren Alkalien bilden sich feste und krystallisirende Doppelverbindungen.

Das schwefligsaure Butylaldehyd-Natron: $NaO, \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 . S_2O_4 + 2HO$, scheidet sich beim Vermischen von Butylaldehyd oder Butylaldehyd enthaltenden Flüssigkeiten, wie schon S. 883 bemerkt, mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron als krystallinisches Magma aus. Durch Umkrystallisiren einer solchen zuvor ausgepressten Krystallmasse aus warmem Wasser erhält man es leicht rein. Die Temperatur des Wassers darf hierbei 70° bis 80° C. nicht überschreiten, da bei stärkerer Wärme Zersetzung erfolgt und Butylaldehyd nebst schwefliger Säure frei werden. Das kurze Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz hat obige Zusammensetzung; bei längerem Verweilen im Vacuum verwittert es und wird unter Verlust des Krystallwassers zu einem weissen Pulver. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich. — Durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron wird es schon bei gelinder Erwärmung zersetzt, wobei sich Butylaldehyd als leichte Oelschicht abscheidet. Auf diese Weise kann das Butylaldehyd leicht rein erhalten werden. — Dieselbe Zersetzung wie kohlensaures Natron bewirkt auch verdünnte Schwefelsäure.

Schwefligsaures Butylaldehyd-Ammoniumoxyd. Die der vorigen entsprechende Ammoniumverbindung ist so leicht löslich in Wasser, dass sich beim Vermischen einer selbst sehr concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniumoxyd mit Butylaldehyd keine Krystalle ausscheiden. Unterwirft man dieses Gemisch in einer Retorte der Destillation und überlässt das Destillat der freiwilligen Verdunstung, so erstarrt es nach einigen Wochen zu einem Krystallbrei. Die abgepressten und getrockneten Krystalle erscheinen in Form glänzender Blättchen, und sind nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H_4N\end{matrix}\right\}C_2O_2 . S_2O_4$ zusammengesetzt. Die Verbindung enthält die Elemente von 1 At. Wasser weniger als jene Natronverbindung, und gehört demnach auch nicht zu den gewöhnlichen Doppelverbindungen, welche die Aldehyde mit den doppelt schwefligsauren Alkalien liefern. Vielmehr reiht sie sich dem S. 724 beschriebenen schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak an, und wird wahrscheinlich auch wie letzteres durch directe Vereinigung von Butylaldehyd-Ammoniak mit schwefliger Säure entstehen.

Amylenoxydhydrat.

Amylglycol. — Von Wurtz entdeckt. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2\,HO = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 \cdot 2\,HO$. — Es ist eine farblose, syrupartige, in Waser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack, wird bei — 15° C. nicht fest, aber sehr zähe, dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht. Es hat 0,987 specif. Gewicht bei 0° C., siedet bei 177° C. und destillirt unzersetzt über. Auffallender Weise ist die Siedetemperatur des Amylenoxydhydrats um 15° C. niedriger, als die des homologen Propylenoxydhydrats, welches doch 2 Atome des homologisirenden Kohlenwasserstoffs: C_2H_2, weniger enthält als jenes. Ueberhaupt scheint das Gesetz der Regelmässigkeit der Siedepunktdifferenzen bei homologen Körpern auf die Homologen des Aethylenoxydhydrats und seiner Verbindungen keine Anwendung zu finden.

Zur Darstellung des Amylenoxydhydrats dient nach Wurtz das Amylenbromid: $C_{10}H_{10}Br_2$, aus welchem man zunächst durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd nach dem S. 813 angegebenen Verfahren das essigsaure Amylenoxyd darstellt. Letzteres wird mit einer angemessenen Menge reinen gepulverten Aetzkalis versetzt und das dadurch abgeschiedene Amylenoxydhydrat im Oelbade abdestillirt.

Mit Platinschwarz vermischtes Amylenoxydhydrat wird an der Luft rasch sauer und geht dabei wahrscheinlich in Oxyvaleriansäure über. — Salpetersäure wirkt darauf äusserst heftig ein, und erzeugt Oxalsäure nebst einer syrupartigen Säure, die vielleicht Oxyvaleriansäure ist.

Essigsaures Amylenoxydhydrat: $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2\,C_4H_3O_3$, ist eine farblose, neutrale, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche in Berührung mit Alkalien sehr leicht in essigsaures Salz und Amylenoxydhydrat verwandelt wird. Seine Darstellung ist vorhin bereits angegeben.

Dibutylaceton; Valeron.

Dibutylcarbonoxyd. — Zusammensetzung: $C_{18}H_{18}O_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}C_2O_2$. — Bei der Darstellung der Valeral genannten Verbindung (s. d. S. 882) durch Erhitzen von valeriansaurem Baryt oder Kalk entsteht neben dieser noch eine zweite Substanz in kleiner Menge, welche die Zusammensetzung des Valeriansäure-Acetons hat, der aber die Eigenschaft abgeht, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen einzugehen, und die daher leicht von jenem Valeral zu trennen ist. Diese Substanz ist Valeron genannt und von Ebersbach durch fractionirte Destillation des beim Schütteln des rohen Valerals mit doppelt schwefligsaurem Natron unverändert bleibenden, von den Krystallen ab-

gepressten Oels als eine zwischen 164° und 166° C. siedende, klare, farblose und äusserst leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die an der Luft sich nicht oxydirt, angenehm ätherartig riecht und brennend schmeckt. Das Valeron ist leichter als Wasser und damit nicht mischbar, in Alkohol und Aether dagegen löslich. Natrium wirkt erst in der Wärme darauf ein, ebenso Fünffach-Chlorphosphor, welcher bei gewöhnlicher Temperatur nicht die mindeste Einwirkung zeigt. Die hierbei sich bildenden Producte sind nicht untersucht.

Ob jene Valeron genannte Substanz wirklich das Valeriansäure-Aceton oder nur eine isomere Verbindung ist, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Jedenfalls muss es befremden, dass dieselbe sich nicht mit doppelt schwefligsauren Alkalien verbindet, da doch die übrigen verwandten Acetone, selbst solche mit höherem Atomgewicht, diese Eigenschaft mit den Aldehyden theilen. Auch weicht die beobachtete Siedetemperatur (166° C.) des Valerons von der berechneten (188° C.) bedeutend ab. Möglicher Weise bilden sich bei der trocknen Destillation des valeriansauren Kalks mehrere sogenannte Valerone von gleicher Zusammensetzung, von denen das eigentliche Dibutylaceton die Fähigkeit hat, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Doppelverbindungen einzugehen. Limpricht giebt an, ein solches Valeron erhalten zu haben.

Methyl-Butylaceton: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_8H_9\end{matrix}\right\}C_2O_2$, ist eine farblose, bei 120° C. siedende Flüssigkeit, welche Williamson durch trockne Destillation einer innigen Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von valeriansaurem und essigsaurem Natron erhalten hat. Wird das ölige Destillat erst mit wässeriger Kalilauge geschüttelt, dann abgehoben und, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet ist, der fractionirten Destillation unterworfen, so erhält man $^2/_3$ desselben rein und von angegebenem constanten Siedepunkte.

Capronsäure.

Amylcarbonsäure. — Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12}H_{11}O_3 = HO \cdot (C_{10}H_{11})C_2O_2, O$.

Die Capronsäure kommt in Verbindung mit Lipyloxyd in verschiedenen Fetten vor, z. B. in der Kuhbutter, worin sie zuerst von Chevreul und später von Lerch nachgewiesen wurde, ferner in dem Cocusnussöl, aus welchem sie Fehling in ziemlicher Menge gewann. Sie ist ausserdem im Limburger Käse gefunden und bildet wahrscheinlich auch einen Bestandtheil anderer Käsesorten, die ihr zum Theil ihren Geruch verdanken mögen. Auch durch Oxydation verschiedener Fette und fetter Säuren von höherem Atomgewicht entsteht Capronsäure neben verschiedenen anderen Säuren, so beim Kochen von Oenanthylsäure oder Oel-

säure mit starker Salpetersäure, durch Behandlung von Mohnöl mit Chrom-
säure oder von Caseïn mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure.
Endlich bildet sie sich in reichlicher Menge zugleich mit Ammoniak bei der
Zersetzung von Cyanamyl mit Kalilauge.

Die Capronsäure ist ein klares, leicht bewegliches Oel von durchdringendem Schweissgeruch und stechend saurem Geschmack. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, mit absolutem Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Auch von Schwefelsäure wird sie unter Wärmeentwickelung aufgelöst, auf Zusatz von Wasser aber zum grössten Theile wieder abgeschieden. Sie hat bei 15° C. 0,931 specif. Gewicht (Fehling), erstarrt noch nicht bei — 9° C., siedet bei 198° C. Diese von Brazier und Gossleth beobachtete Siedetemperatur bezieht sich auf die aus Cyanamyl bereitete Säure. Die aus dem Cocusnussöl dargestellte Capronsäure fand Fehling zwischen 202° und 209° C. siedend. Wahrscheinlich enthielt dieselbe noch kleine Mengen von Caprylsäure. Ihre Dampfdichte ist gleich 4,26 gefunden (Fehling). — Nach Wurtz hat die aus Cyanamyl mittelst Kalilauge dargestellte Capronsäure die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, während der aus Cocusnussöl bereiteten Säure nach ihm diese Eigenschaft fehlt.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Capronsäure sind das Cyanamyl und das Cocusnussöl die geeignetsten Materialien. Die Darstellung der Säure aus Cyanamyl geschieht durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge, wodurch es unter Aufnahme der Elemente von Wasser in ähnlicher Weise wie die Cyanwasserstoffsäure zersetzt wird, nämlich in Capronsäure und Ammoniak, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_{10}H_{11})C_2N}_{\text{Amylcyanür}} + KO\,.\,3HO = \underbrace{KO\,.\,(C_{10}H_{11})C_2O_3}_{\text{capronsaures Kali}} + H_3N$$

Man kann hierzu das rohe, noch Amyloxydhydrat, cyansaures und cyanursaures Amyloxyd enthaltende Cyanamyl anwenden, wie man es durch Destillation äquivalenter Mengen von käuflichem Cyankalium und amyloxydschwefelsaurem Kali gewinnt. Dieses Rohproduct wird mit alkoholischer Kalilösung in einer Retorte gekocht, die mit aufrecht gekehrtem Halse in das untere Ende eines Liebig'schen Kühlapparates mündet, so dass die flüchtigen Flüssigkeiten condensirt stets wieder in die Retorte zurückfliessen. Dabei entweicht eine reichliche Menge Ammoniak. Wenn alles Cyanamyl zerstört ist (etwa nach einer halben Stunde), wird der Rückstand mit Wasser verdünnt und gekocht. Mit dem Alkohol geht dann das von vorn herein in dem Cyanamyl enthalten gewesene Amyloxydhydrat und das aus dem cyansauren und cyanursauren Amyloxyd gebildete Amylamin fort, und in der Retorte bleibt eine wässerige noch freies Kali enthaltende Lösung von capronsaurem Kali, die beim Erkalten zu

einer halb krystallinischen Masse erstarrt (Brazier und Gossleth). Mässig verdünnte Schwefelsäure scheidet daraus die Capronsäure als leichtere Oelschicht ab. Man nimmt dieselbe ab und destillirt. Der grösste Theil, welcher bei 198° C. übergeht, ist reine Capronsäure.

Nach Wurtz stellt man die Capronsäure noch einfacher durch Zersetzung von Amyljodür mit Cyankalium nach dem von Williamson für die Propionsäure (s. S. 775) angegebenen Verfahren dar. Wegen des Gehaltes des käuflichen Cyankaliums an cyansaurem Salz bedient man sich hierzu am besten des beim Glühen von Blutlaugensalz in bedecktem Tiegel bleibenden schwarzen Rückstandes. Diese das Cyankalium enthaltende Masse wird fein gepulvert und mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Alkohol in einer tubulirten Retorte, deren Hals wie vorhin mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates communicirt, zum Kochen erhitzt. Man lässt alsdann durch ein in den Tubulus eingesetztes Trichterrohr Jodamyl in zur vollständigen Zersetzung des Cyankaliums nicht ganz ausreichender Menge einfliessen, und das Kochen so lange andauern, bis eine Probe der alkoholischen Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser eine auf letzterem schwimmende ätherische Schicht giebt, die frei von Jod ist. Ob dies erreicht ist, zeigt sich, wenn man einen Tropfen dieser Flüssigkeit am Rande einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre verbrennt, indem man dieselbe über einer Spiritusflamme umstürzt. Die kleinste Spur giebt sich durch eine braune Färbung des sich verflüchtigenden und an der Wandung der Glasröhre in Streifen verdichtenden Jods zu erkennen.

Sobald die Umwandlung des Jodamyls in Cyanamyl vollendet ist, lässt man erkalten, und versetzt die von den ausgeschiedenen Jodkaliumkrystallen getrennte Flüssigkeit mit Wasser. Die sich abscheidende ätherische Flüssigkeit, das Cyanamyl, wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und dann in der bereits angegebenen Weise durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Capronsäure und Ammoniak umgewandelt.

Aus dem Cocusnussöl gewinnt man nach Fehling (Annalen der Chemie Bd. 53, S. 406) die Capronsäure leicht und in grosser Menge auf die Weise, dass man das Oel mit Natronlauge von mindestens 1,12 specif. Gewicht verseift, die erkaltete, von der Lauge abgehobene Seife mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dann aus einer kupfernen Blase rasch destillirt. Das Destillat, welches vorzugsweise Capronsäure und Caprylsäure enthält, wird mit Baryt neutralisirt und die neutrale Salzlösung zur Krystallisation eingedampft. Was nach dem Erkalten zuerst auskrystallisirt, ist caprylsaurer Baryt. Erst nach weiterem Eindampfen der Mutterlauge setzt sich beim Stehen an der Luft der capronsaure Baryt in warzenförmigen, zum Theil wawellitähnlichen Krystallgruppen ab. Aus diesem durch Umkrystallisiren gereinigten Salz wird die Capronsäure durch stärkere Säuren ölig abgeschieden.

Ueber die Verwandlungen, welche die Capronsäure unter dem Einflusse chemischer Agentien erleidet, sind erst wenige Erfahrungen gesam-

melt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Wasser grösstentheils wieder gefällt. Wird die Lösung über 100° C erhitzt, so erfolgt Zersetzung, die Masse schwärzt sich und giebt schweflige Säure aus. Concentrirte Salpetersäure wirkt nur wenig auf Capronsäure ein. — Durch den galvanischen Strom einer kräftigen Bunsen'schen Batterie von 6 Elementen erfährt die Capronsäure, wenn man die concentrirte Lösung ihres Kalisalzes damit elektrolysirt, eine ganz ähnliche Zersetzung wie die Valeriansäure. Das auf der Oberfläche der elektrolysirten Salzlösung sich ausscheidende Oel enthält Amyl (s. d. S. 5?) nebst noch einem anderen Körper, wahrscheinlich capronsaures Amyloxyd (Brazier und Gossleth).

Wasserfreie Capronsäure (Capronsäureanhydrid) $C_{12}H_{11}O_3$, ist ein vollkommen neutrales, auf Wasser schwimmendes Oel von ähnlichem Geruch wie das Capronsäurehydrat. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und mit Hinterlassung eines sehr geringen kohligen Rückstandes. An feuchter Luft geht sie bald in Capronsäurehydrat über. Wässerige Alkalien lösen sie beim Kochen auf, unter Erzeugung gewöhnlicher capronsaurer Salze.

Ihre Darstellung geschieht nach Chiozza auf die Weise, dass man trocknen fein gepulverten capronsauren Baryt (6 Aeq.) in einem Kolben mit 1 Aeq. Phosphoroxychlorid übergiesst, worauf die Masse sich von selbst erwärmt, den teigigen Brei alsdann mit alkoholfreiem Aether auszieht, die ätherische Lösung zur Entfernung des beigemengten Capronsäurehydrats mit schwacher Kalilauge schüttelt, dann über Chlorcalcium trocknet und zuletzt den Aether im Wasserbade verjagt.

Capronsaure Salze. Sie sind im Allgemeinen den Salzen der Valeriansäure sehr ähnlich und werden ebenso wie diese dargestellt.

Capronsaures Kali: $KO . C_{12}H_{11}O_3$, entsteht durch Sättigen einer heissen Lösung von kohlensaurem Kali mit Capronsäure, und scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung dieser Lösung als durchsichtige Gallerte aus, die beim Erwärmen undurchsichtig wird.

Capronsaures Natron: $NaO . C_{12}H_{11}O_3$, ist dem Kalisalze ganz ähnlich; seine wässerige Lösung gesteht beim freiwilligen Verdunsten zu einer weissen unkrystallinischen Masse.

Das Ammoniumoxydsalz erhält man durch Sättigen des Säurehydrats mit trocknem Ammoniakgas als krystallinisches Salz, welches durch Aufnahme von noch mehr Ammoniak wieder zerfliesst.

Capronsaurer Baryt: $BaO . C_{12}H_{11}O_3$, durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bei einer unter 18° C. liegenden Temperatur in zart glänzenden, sechsseitigen Blättchen, die an der Luft sogleich milchweiss werden. Beim Verdampfen der Lösung über 30° C. erhält man es ...

Nadeln krystallisirt, oft von bedeutender Länge. Es bedarf etwa 12 Thle. Wasser zur Lösung. An feuchter Luft riecht es nach Capronsäure, auch giebt die wässerige Lösung beim Kochen Capronsäure aus unter Abscheidung eines weissen, wahrscheinlich basischen Salzes. — Es schmilzt bei mässigem Erwärmen mit Entwickelung von brennbaren Gasen, unter denen besonders Propylengas: C_6H_6, vorhanden ist, und unter Ausgabe eines farblosen Oels, welches neben anderen Gemengtheilen das sogenannte Propion: $C_{22}H_{22}O_2$, enthält. Im Rückstande bleibt kohlehaltiger kohlensaurer Baryt.

Capronsaurer Strontian: $SrO . C_{12}H_{11}O_3$, krystallisirt in durchsichtigen Blättern, die an der Luft verwittern; löst sich bei 10° C. in 11 Thln. Wasser. — Das Kalksalz schiesst in sehr glänzenden, quadratischen Blättern an, bedarf bei 14° C. 49 Thle. Wasser zur Lösung, schmilzt beim Erwärmen und giebt dabei einen starken, dem der *Labiatae* ähnlichen Geruch aus.

Capronsaure Magnesia: $MgO . C_{12}H_{11}O_3 + HO$, krystallisirt in kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1 At. Krystallwasser behalten.

Capronsaures Silberoxyd: $AgO . C_{12}H_{11}O_3$, erhält man durch Fällen der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weissen, in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag. Wird derselbe, nachdem man ihn auf dem Filter oberflächlich ausgewaschen hat, mit viel Wasser zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Salz während des Erkaltens in prächtigen grossen Krystallblättchen aus, die gegen Licht und Wärme wenig empfindlich sind.

Capronsaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{12}H_{11}O_3$, erhält man nach Fehling durch Vermischen gleicher Gewichtstheile Capronsäure und Holzgeist mit $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure und Erwärmen. Die Flüssigkeit wird hernach mit Wasser versetzt, das auf der Oberfläche abgeschiedene Oel abgehoben, durch Waschen mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. — Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,897 specif. Gewicht bei 18° C., siedet bei 150° C. Seine Dampfdichte ist gleich 4,623 gefunden (Fehling).

Capronsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{12}H_{11}O_3$, wird wie die vorige Verbindung dargestellt und als wasserhelle Flüssigkeit erhalten von ananasähnlichem, an den des Buttersäureäthers erinnerndem, aber nicht so feinem Geruch mit einem Beigeruch nach Capronsäure. Es hat 0,882 specif. Gewicht bei 18° C., siedet bei 162° C., seine Dampfdichte beträgt 4,97 (Fehling).

Capronsaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O . C_{12}H_{11}O_3$. Die rohe Capronsäure, welche man nach dem S. 890 beschriebenen Verfahren gewinnt, und deren grösste Menge bei 198° C. überdestillirt, enthält nach Brazier und Gossleth noch capronsaures Amyloxyd beigemengt. Dasselbe geht

bei fortgesetzter Destillation über, nachdem die Siedetemperatur der Flüssigkeit zuletzt etwa 211° C. erreicht hat. Man gewinnt es aus der rohen Capronsäure auch durch Sättigen mit kohlensaurem Kali, worin es ungelöst bleibt und sich auf der Oberfläche als ölartiges Liquidum abscheidet. Davon abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet, erhält man es durch wiederholte Rectification rein und vom constanten Siedepunkt = 211° C.

Das capronsaure Amyloxyd ist in Wasser unlöslich und leichter als dieses, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, siedet bei 211° C. und zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Capronsäure und Amyloxydhydrat.

Amidocapronsäure.

Leucin; früher auch Aposepiden und Käseoxyd genannt.

Zusammensetzung: $HO.C_{12}H_{12}NO_3 = HO.\left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2.O$

— Die Amidocapronsäure wurde zuerst im Jahre 1818 von Proust unter den Fäulnissproducten des Käses beobachtet, im reinen Zustande von Braconnet 1820 dargestellt, welcher es durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Fleischsubstanz erhielt. Später ist dieselbe noch aus mancherlei anderen Stoffen des Thierkörpers, z. B. aus den Blutbildern: Albumin, Fibrin, Caseïn etc., aus den leimgebenden Gebilden und dem Leim selbst, aus Horn, Wolle u. a. m. durch verschiedene Zersetzungsprocesse: Fäulniss, Erhitzen mit Kalilauge und Schwefelsäure, dargestellt. In neuerer Zeit haben Städeler, Frerichs, Virchow, Gorup-Besanez u. A. sie in verschiedenen Organen des Thierkörpers, z. B. in Leber, Milz, Bauchspeicheldrüse, dem Lungengewebe, fertig gebildet gefunden, und es hat dadurch diese Substanz für die physiologische Chemie eine erhöhte Wichtigkeit erlangt. — Sie reiht sich sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und chemischen Constitution, wie auch bezüglich ihrer Eigenschaften und ihres chemischen Verhaltens der Amidoessigsäure und Amidopropionsäure an, und kann auch, wie Strecker gezeigt hat, auf ähnlichem Wege wie letztere künstlich erzeugt werden aus dem Aldehyd der Valeriansäure durch Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure.

Die Amidocapronsäure ist ein fester weisser Körper, der aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden kleinen Schuppen niederfällt. — Sie besitzt weder Geruch noch Geschmack, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, wird von Wasser anfangs nicht benetzt und schwimmt deshalb auf der Oberfläche desselben. Nachdem man sie mit Alkohol befeuchtet hat, wird sie von Wasser schon in der Kälte gelöst. Sie bedarf von kaltem Wasser etwa 27 Thle. zur Lösung, kochendes Wasser löst viel mehr davon. In Alkohol ist sie wenig löslich, in Aether und Chloroform unlöslich. Nach Zollikofer

bedarf sie 1040 Thle. 96procentigen kalten und 800 Thle. 98procentigen heissen Alkohols zur Lösung. Auf einem Platinblech vorsichtig erhitzt, sublimirt sie vollständig, ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen, wobei sie zuerst baumwollartige Flocken und dann weisse, nach verbranntem Horn riechende Nebel bildet. Sie verbindet sich mit Alkalien und Säuren und löst sich in diesen, wie auch in einigen Salzen, z. B. essigsaurem Kali, leichter als in blossem Wasser.

Die Amidocapronsäure zeigt in ihrer empirischen Zusammensetzung eine auffallende Analogie mit dem S. 725 besprochenen Thialdin:

Amidocapronsäure . . . $C_{12}H_{13}NO_4$
Thialdin . . . . $C_{12}H_{13}NS_4$

Indessen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die eine Verbindung in die andere überzuführen. Durch Behandlung des Thialdins mit Silberoxyd bildet sich zwar Schwefelsilber, aber keine Amidocapronsäure, sondern neben anderen Producten essigsaures Silberoxyd. Jene beiden Körper scheinen demnach keine analoge chemische Constitution zu haben.

Zur Darstellung der Amidocapronsäure existirt eine Menge verschiedener Vorschriften, von denen einige hier ausführlich beschrieben werden sollen.

Zollikofer (Annalen der Chemie Bd. 82, S. 168) benutzt das Nackenband vom Ochsen. Dasselbe wird zuerst so viel wie möglich mechanisch von anhängendem Fett- und Bindegewebe befreit, hierauf mit Essigsäure enthaltendem Wasser ausgekocht, bis das umhüllende Bindegewebe so weit gallertartig aufgelockert ist, dass es sich durch Abschaben leicht entfernen lässt. Der grösste Theil desselben wird dabei schon von dem sauren Wasser aufgenommen. Das Nackenband selbst wird dadurch dergestalt aufgeweicht, dass es mit den Fingern in beliebig feine Stränge gerissen werden kann, welche nun, nochmals mit verdünnter Essigsäure gekocht, einige Male mit heissem Wasser gehörig geknetet und ausgewaschen und endlich zwischen Fliesspapier ausgepresst, ein rein hellgelbes, gleichartiges Gewebe darstellen, welches sich unter dem Mikroskop als reines elastisches, von Bindegewebsfaser vollkommen freies Gewebe zeigt. Nach diesen Operationen etwa noch vorhandene Fettkugeln werden durch Digeriren mit Aether entfernt.

Mehrere so gereinigte Nackenbänder werden in einem geräumigen Glaskolben mit so viel verdünnter Schwefelsäure (8 Thle. Schwefelsäure mit 12 Thln. Wasser verdünnt) übergossen, dass sie vollständig darin schwimmen, und das Ganze nach und nach zum Kochen gebracht. Schon vor dem Kochen ist das Gewebe in einen gallertartigen und vollständig gelösten Zustand übergeführt, und die Lösung erscheint dann weingelb gefärbt. Diese Flüssigkeit wird unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers (um einen stärkeren Concentrationsgrad der Säure zu verhüten) 48 Stunden lang gekocht. Man erhält dadurch eine dunkelgelbe bis tief braun gefärbte, klare Lösung, welche in einer geräumigen

Porcellanschale mit dünner Kalkmilch schwach übersättigt wird. Der entstehende ziemlich dickflüssige Brei wird einige Stunden lang gekocht, wobei die Flüssigkeit sich immer mehr entfärbt und constant sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt, der mit dem der Blüthen des gemeinen Sauerdorns einige Aehnlichkeit hat.

Die Masse wird alsdann auf ein Filter gebracht, der Gyps so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser noch wenig gefärbt erscheint, und das gesammte Filtrat auf dem Sandbade eingedampft so lange noch Kalksalze (Gyps und kohlensaurer Kalk) sich in einiger Menge absondern. Wenn die Flüssigkeit vom überschüssigen Kalk alkalisch reagirt, muss man diesen Ueberschuss durch Einleiten von Kohlensäure entfernen. Die von jenen Kalksalzen heiss abfiltrirte Lösung wird dann im Wasserbade weiter bis zur Consistenz eines dünnflüssigen Syrups eingeengt, wobei ausser den Kalkablagerungen ein gelblich-körnige drusenförmige Krystallgruppen bildender Niederschlag (unreine Amidocapronsäure) entsteht, der sich nach dem Erkalten bedeutend vermehrt. Derselbe wird abfiltrirt, auf dem Filter durch Uebergiessen mit kaltem Wasser von der anhängenden dunkelbraunen Mutterlauge befreit, dann zwischen Fliesspapier ausgepresst und getrocknet. Die Mutterlauge, noch weiter und bis zur Trockne abgedampft, liefert bis auf den letzten Tropfen von dieser Amidocapronsäure, und zwar immer weniger mit den in Wasser schwerer löslichen Kalksalzen verunreinigt.

Man bringt die ausgepresste und getrocknete Salzmasse in eine Digerirflasche und scheidet durch Alkohol, womit man das Ganze im Wasserbade eine Zeitlang kocht, die Hauptmasse der Kalksalze ab. Aus der heiss filtrirten gesättigten alkoholischen Lösung setzt sich beim Erkalten der grösste Theil der gelösten Amidocapronsäure in schwach gelb gefärbten, drusenförmigen Krystallgruppen ab. Auf ein Filter gebracht und mit kaltem Alkohol ausgewaschen, stellt sie nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier ein mehr oder weniger glänzendes, blätterig krystallinisches Pulver dar von schwach gelblicher Farbe, welches, auf dem Platinblech erhitzt, nur noch wenig unorganische Materie hinterlässt. Durch wiederholte Behandlung mit kochendem Alkohol von 93 Procent löst sich dieses krystallinische Pulver bis auf wenige bräunlich gefärbte Flocken auf, und beim Erkalten scheidet sich die reine Amidocapronsäure je nach dem Sättigungsgrade, entweder als blendend weisses krystallinisches Pulver oder in Form von blätterigen Agglomeraten aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem 96procentigen Alkohol wird sie absolut rein erhalten.

Schwanert (Annalen der Chemie Bd. 102, S. 222) empfiehlt zur Bereitung der Amidocapronsäure folgendes Verfahren. Man übergiesst 2 Pfund Hornspäne mit einem Gemisch von 5 Pfund Schwefelsäure und 13 Pfund Wasser, und kocht die bald entstehende bräunlich-gelbe Lösung 24 Stunden unter stetem Erneuern des verdampfenden Wassers. Die noch heisse Flüssigkeit wird dann zur Entfernung der freien Schwefel-

säure mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction vermischt, der sich abscheidende Gyps abfiltrirt, und das auf etwa 12 Pfund abgedampfte Filtrat zur Abscheidung des noch in Lösung befindlichen Kalks mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Man filtrirt vom gefällten oxalsauren Kalk und verdampft das Filtrat bis zum Erscheinen einer Krystallhaut. In der Regel scheiden sich beim Erkalten drusenartig gruppirte gelbliche Blättchen und unregelmässige Körnchen von gleicher Farbe aus, von denen man bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge noch mehr enthält. Sie bestehen zum grössten Theil aus Amidocapronsäure, mit veränderlichen, aber selten fehlenden Mengen von Tyrosin. — Den Namen Tyrosin führt eine die Amidocapronsäure häufig begleitende krystallinische Substanz mit schwach basischen Eigenschaften, welche nach der Formel $C_{18} H_{11} N O_6$ zusammengesetzt ist, über deren rationelle Zusammensetzung sich zur Zeit noch keine Ansicht aussprechen lässt.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren löst man zur Trennung jener Stoffe die Krystallmasse in so viel heissem Wasser, dass nach dem Erkalten der Lösung nur ein geringer Theil sich abscheidet, welcher aus Nadeln des in Wasser schwer löslichen Tyrosins besteht, während fast alle Amidocapronsäure in Lösung bleibt. Diese concentrirte Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, dann eingedampft, und die ausgeschiedene Amidocapronsäure nach dem Pressen zwischen Fliesspapier aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie sich dann in vollkommen weissen Blättchen abscheidet.

Nach Bopp (Annalen der Chemie Bd. 69, S. 20) gewinnt man die Amidocapronsäure aus dem Albumin, Fibrin und Caseïn auf folgende Weise. Man schmilzt festes, Krystallwasser enthaltendes Kalihydrat in einem sehr geräumigen, etwa das funfzigfache Volumen fassenden eisernen Gefässe, und trägt ein gleiches Gewicht von gepulvertem, trocknem und fettfreiem Albumin, Fibrin oder Caseïn ein. Sobald das erste, ganz besonders starke Aufschäumen aufhört, lässt man erkalten. (Wenn man länger erhitzt, etwa $^1/_2$ Stunde lang, oder bis die anfangs auftretende braune Farbe der Mischung in Gelb übergegangen ist, so erhält man neben der Amidocapronsäure auch eine ziemliche Menge Tyrosin.) Man löst die erkaltete Masse in Wasser, sättigt mit Essigsäure und dampft bis zur entstehenden Krystallhaut ab. Nach 24stündigem Stehen übergiesst man die ganze Masse mit starkem Alkohol, welcher die Amidocapronsäure nebst etwas Tyrosin zum grossen Theile abscheidet. Zu der davon abfiltrirten weingeistigen Lösung bringt man mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure, so lange dieselbe noch die Ausscheidung von schwefelsaurem Kali bewirkt, entfernt dann aus der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit den Alkohol durch Kochen, fällt die in Lösung gebliebene Schwefelsäure mit essigsaurem Bleioxyd, das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff, und dampft die klare Lösung wieder ein, worauf alsdann eine neue Menge Amidocapronsäure auskrystallisirt.

Um die so gewonnenen Mengen der Amidocapronsäure vom Tyrosin und etwas braunen Farbstoff zu befreien, löst man sie in so viel heissem Wasser, dass beim Erkalten mit dem viel schwerer löslichen Tyrosin zu wenig Amidocapronsäure auskrystallisirt, digerirt die Mutterlauge mit Bleioxydhydrat, welches den Farbstoff (mit etwas Amidocapronsäure) entzieht, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelblei getrennte klare und schwach gelb gefärbte Flüssigkeit im Kolben zur Krystallhaut ab. Während des Erkaltens scheidet sich daraus der grösste Theil der Amidocapronsäure ab; sie wird auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser und Alkohol ausgewaschen und durch Umkrystallisiren, wenn es nöthig ist mit Thierkohle, völlig rein erhalten.

Das Verfahren, die Amidocapronsäure aus der Bauchspeicheldrüse auszuziehen, findet sich S. 881 bei der Amidovaleriansäure beschrieben. Auf gleiche Weise gewinnt man diese Stoffe aus der Milz und anderen Organen.

Nach Limpricht erhält man die Amidocapronsäure leicht und rein durch ein ähnliches Verfahren, welches, wie S. 786 beschrieben ist, die Amidopropionsäure liefert, nämlich durch Behandlung des Butylaldehyd-Ammoniaks mit Blausäure und Salzsäure. — Limpricht schreibt vor das Butylaldehyd-Ammoniak (S. 886) in einer Retorte mit Blausäure und Salzsäure so lange zu kochen, bis die aus der geschmolzenen Ammoniakverbindung bestehende Oelschicht vollständig verschwunden ist. Man lässt darauf die grösste Menge des Salmiaks auskrystallisiren, entfernt die Salzsäure durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Bleioxydhydrat, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff, und lässt endlich den nach dem Verdunsten des Filtrats im Wasserbade bleibenden Rückstand aus heissem schwachen Weingeist krystallisiren. — Da das Butylaldehyd sich leicht in grosser Quantität gewinnen lässt, so ist dies vielleicht die kürzeste und vortheilhafteste Methode zur Darstellung grösserer Mengen von Amidocapronsäure.

Verwandlungen der Amidocapronsäure. Es ist S. 895 angeführt, dass die Amidocapronsäure beim Erhitzen auf einem Platinblech sich, ohne zu schmelzen, unverändert verflüchtigt. Anders verhält es sich beim Erhitzen in einem geschlossenen Raume. Wird nämlich die bei 100° C. getrocknete Säure in einer kleinen Retorte im Oelbade oder vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, so erhält sie sich bis 160° C. unverändert, färbt sich bei steigender Temperatur erst gelblich, später braun, und schmilzt bei 170° C. zu einer braunen, dickflüssigen Masse, aus der sich fortwährend weisse Dämpfe entwickeln. Diese ziehen sich im Retortenhalse condensirt, als ölige Streifen herab und sammeln sich in der Vorlage als gelbe, einem fetten Oele ähnliche, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit an, die bei starker Abkühlung zu einer gallertartigen, mit krystallinischen Blättern durchzogenen Masse erstarrt; dieses Destillat besteht fast ganz aus einer kohlensauren Verbindung des Amyl-

amins, und enthält noch etwas kohlensaures Ammoniak, jedenfalls als secundäres Zersetzungsproduct, beigemengt. Die Amidocapronsäure zerfällt so durch trockne Destillation bei einer 180° C. nicht überschreitenden Temperatur geradezu in Kohlensäure und Amylamin:

$$\underbrace{HO\,.\left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O}_{\text{Amidocapronsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amylamin.}} + C_2O_4$$

Die im Retortenhals und in der Vorlage sich verdichtende Flüssigkeit ist vermuthlich die dem carbaminsauren (amidocarbonsauren) Ammoniumoxyd correspondirende Amylverbindung, nämlich amylamidcarbonsaures Amylammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_3\end{matrix}\right\}NO\,.\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N\right)C_2O_2,O.$

Obige Umwandlung der Amidocapronsäure scheint vorzugsweise bei 180° C. stattzufinden, und es bleibt, wenn diese Temperatur nicht überschritten wird, nur ein geringer dunkelbrauner, in Wasser unlöslicher, in heissem Alkohol leicht löslicher Rückstand. Steigt die Temperatur auf 184° C., so wird die schmelzende Amidocapronsäure stark braun, und die flüchtigen Producte vermindern sich. Sie verschwinden vollständig bei 200° C. Der dann bleibende Rückstand ist eine braune harzige Masse, welche selbst bei 300° C. keine weiteren Destillationsproducte liefert (Schwanert).

Rauchende Schwefelsäure löst die Amidocapronsäure schon in der Kälte auf, jedoch erfolgt keine chemische Vereinigung derselben, selbst dann nicht, wenn man auf 100° C. erwärmt. Bei längerem Erhitzen der Mischung auf 150° C. bräunt sie sich und giebt schwefelige Säure aus, doch entsteht auch hierbei keine schwefelhaltige Verbindung. Wasserfreie Schwefelsäure wird von trockner Amidocapronsäure unter mässiger Erwärmung rasch absorbirt, und bildet damit ein geruchloses braunes, dickflüssiges Liquidum, welches bei längerem Erwärmen auf 100° C. unter starkem Aufschäumen Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt. Wird die Masse in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so erhält man aus dem Filtrat nach dem Eindampfen wieder Amidocapronsäure, jedoch viel weniger als anfänglich verwandt war. Ausserdem entsteht eine braune zähe Masse, welche beim Uebersättigen mit Kalk Ammoniak und Aethylamin ausgiebt. — Vermischt man die Lösung der Amidocapronsäure in wasserfreier Schwefelsäure, nachdem durch Erhitzen auf 100° C. Kohlensäure und schweflige Säure sich entwickelt haben, mit Wasser, so bemerkt man einen angenehmen obstähnlichen Geruch, und bei nachheriger Destillation geht Butylaldehyd über (Schwanert).

Bei der Destillation der Amidocapronsäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie nach Liebig in Butylcyanür (Valeronitril), Wasser und Kohlensäure:

$$\underbrace{HO \cdot \left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right.\right) C_2O_2, O}_{\text{Amidocapronsäure}} + O_4 = \underbrace{(C_8H_9)C_2N}_{\text{Butylcyanür}} + C_2O_4 + 4HO.$$

Bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure geht Valeriansäure über, und im Rückstande findet sich schwefelsaures Ammoniak.

Bleisuperoxyd zersetzt die Amidocapronsäure beim Kochen mit Wasser in anderer Weise; zuerst geht auch Butylcyanür über, hernach aber viel Propylaldehyd (s. S. 859) und dann Ammoniak, welche letztere sich in der Vorlage zu Propylaldehyd-Ammoniak vereinigen (Liebig).

Chlor bewirkt eine ähnliche Zersetzung der Amidocapronsäure wie Braunstein und verdünnte Schwefelsäure, nämlich in Kohlensäure, Wasser und Butylcyanür, welches letztere dabei theilweise eine weitere Veränderung erfährt, und zwar in Chlorbutylcyanür: $\left(C_8\left\{\begin{matrix}H_8\\Cl\end{matrix}\right.\right) C_2N$ (Schwanert). Leitet man Chlorgas in eine tubulirte Retorte, welche Amidocapronsäure mit dem doppelten Gewicht Wasser übergossen enthält, so löst sich diese unter Erwärmung und Entwickelung von Kohlensäure auf. Die Lösung färbt sich erst gelblich, trübt sich dann mehr und mehr, und an ihrer Oberfläche scheidet sich zuletzt Butylcyanür als rothgelbes Oel ab, welches in dem Chlorstrome zum Theil überdestillirt und weiter partiell in Chlorbutylcyanür übergeführt wird. Das beim nachherigen Kochen der Flüssigkeit vollends übergehende Oel hat, nachdem es durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge von aufgelöstem Chlor befreit ist, alle Eigenschaften des reinen Butylcyanürs mit Ausnahme der Siedetemperatur, die zwischen 130° und 132° C. liegt. Die Flüssigkeit, woraus jenes flüchtige Oel abdestillirt ist, enthält noch eine Verbindung von Amidocapronsäure und Salzsäure, die leicht krystallisirt erhalten werden kann.

Trocknes Chlorgas verhält sich gegen trockne Amidocapronsäure in gleicher Weise wie bei Gegenwart von Wasser. Es wird davon unter Wärmeentwickelung und starker Bräunung, oder bei guter Abkühlung auf 0° C. unter gelblicher Färbung absorbirt. Das Product ist, wie es scheint, ein Gemenge von Butylcyanür, Dichlorbutylcyanür und der salzsauren Verbindung der Amidocapronsäure (Schwanert). — Brom wirkt ganz ähnlich wie Chlor.

Uebermangansaures Kali in concentrirter Lösung der mit etwas Kali versetzten Lösung von Amidocapronsäure hinzugefügt, oxydirt sie schon in der Kälte; wenn man unter gelindem Erwärmen mit dem Zusatz von übermangansaurem Kali so lange fortfährt, bis die röthliche Färbung stehen bleibt, so ist die Amidocapronsäure in Ammoniak (dem etwas Aethylamin beigemengt zu sein scheint), Valeriansäure und Oxalsäure umgewandelt (Neubauer). Ich halte es für wahrscheinlich, dass die Amidocapronsäure durch übermangansaures Kali zunächst in Amido-

niak und Oxycapronsäure übergeht, und dass diese dann weiter in Valeriansäure und Oxalsäure zerfällt.

Durch salpetrige Säure erleidet die Amidocapronsäure eine ähnliche Zersetzung wie die Amidoessigsäure und Amidopropionsäure, sie geht dabei unter Entwickelung von Stickgas in Oxycapronsäure: $HO . \left(C_{10}\begin{Bmatrix}H_{10}\\ HO_2\end{Bmatrix}\right)C_2O_2, O$, über, eine in Aether leicht lösliche ölartige Verbindung, welche mit Basen krystallisirbare Salze bildet (Strecker). Dieselbe Umwandlung bewirkt nach Gössmann Chlorgas, wenn man es in eine überschüssiges Natron enthaltende Lösung von amidocapronsaurem Natron leitet.

Durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat liefert die Amidocapronsäure Ammoniak, Wasserstoff und valeriansaures Kali (Liebig), wahrscheinlich auch ameisensaures Kali.

Eine Zerlegung in die nämlichen Producte erfährt die Amidocapronsäure durch Fäulniss, wenn man sie in Wasser gelöst mit Fibrin einige Wochen stehen lässt.

Verbindungen der Amidocapronsäure. Diese Säure verbindet sich gleich der Amidoessigsäure und Amidopropionsäure sowohl mit Basen wie mit Säuren zu Salzen, von denen jedoch erst wenige genauer untersucht sind.

Amidocapronsaures Bleioxyd: $PbO . \left(C_{10}\begin{Bmatrix}H_{10}\\ H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3 + HO$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wird eine kochende Lösung von Amidocapronsäure mit essigsaurem Bleioxyd vermischt und dann mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, so scheidet sich jene Verbindung als weisser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen perlmutterglänzende Blättchen darstellt, im Aussehen der Amidocapronsäure sehr ähnlich (Strecker). Ausserdem existiren noch basische Verbindungen, die man durch Uebersättigen jener Mischung mit Ammoniak oder durch Kochen von Amidocapronsäure mit überschüssigem Bleioxydhydrat erhält.

Amidocapronsaures Kupferoxyd: $CuO . \left(C_{10}\begin{Bmatrix}H_{10}\\ H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3 + HO$. Wird die mit Kupferoxydhydrat durch Kochen gesättigte Lösung der Amidocapronsäure im Wasserbade abgedampft, so scheidet sich jene Verbindung als tief blaues, körnig krystallinisches Pulver aus. Bei rascher Concentration setzt sie sich auf der Oberfläche und am Boden in Lamellen ab.

Amidocapronsaures Quecksilberoxyd: $HgO . \left(C_{10}\begin{Bmatrix}H_{10}\\ H_2N\end{Bmatrix}\right)C_2O_3$. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wird von der Amidocapronsäure sehr leicht und in grosser Menge gelöst. Sättigt man die kochende Säurelösung mit so viel Quecksilberoxyd, dass nach dem Erkalten eben eine Trübung eintritt, und dampft die filtrirte klare Flüssigkeit langsam im Wasserbade

ein, so scheidet sich bei gewisser Concentration jenes Salz in weissen körnigen Massen und hernach in Lamellen ab.

Die wässerige Lösung der Amidocapronsäure wird nicht durch Quecksilberchlorid, auch nicht durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt; erst nach Zusatz von Kali oder Ammoniak erfolgt eine weisse Fällung, die bei hinreichender Menge von Amidocapronsäure durch überschüssige Kalilauge wieder gelöst wird.

Salpetersaure Amidocapronsäure (Leucinsalpetersäure): $\left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right.\right) C_2O_3 \,.\, NO_5 + 2\,HO$. Die Amidocapronsäure löst sich leicht in Salpetersäure und man erhält nach dem Abdampfen der sauren Lösung im Wasserbade eine Krystallmasse, die nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier, aus Wasser wieder in farblosen Nadelbüscheln krystallisirt. — Die wässerige Lösung der salpetersauren Amidocapronsäure reagirt sauer und löst verschiedene Metalloxyde auf, mit denen sie sich dann zu neutralen Doppelverbindungen (früher leucinsalpetersaure Salze genannt) vereinigt, den S. 671 beschriebenen Verbindungen der Amidoessigsäure entsprechend. Sie sind in Wasser löslich und krystallisirbar. — Die Kalkverbindung krystallisirt in kleinen an der Luft unveränderlichen Drusen; die Magnesiaverbindung scheidet sich in kleinen nicht zerfliesslichen Krystallkörnern ab.

Chlorwasserstoffsaure Amidocapronsäure: $\left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right.\right) C_2O_3 \,.\, HCl + HO$. Leitet man trocknes Salzsäuregas über Amidocapronsäure, so wird davon gerade so viel absorbirt, um jene Verbindung zu bilden, die man auch durch Auflösen von Amidocapronsäure in wässeriger Salzsäure und Abdampfen der sauren Lösung beim Erkalten krystallisirt erhält. Die Krystalle reagiren sauer.

Es existirt noch eine zweite Verbindung von Amidocapronsäure mit Salzsäure, die 1 Atom Amidocapronsäurehydrat mehr enthält, und nach der Formel $\left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3 \,.\, HCl + HO \,.\, \left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_3 + HO$ zusammengesetzt betrachtet werden kann. Sie entsteht nach Schwanert zugleich mit Butylcyanür und Chlorbutylcyanür, wenn man in eine Mischung von 1 Thl. Amidocapronsäure und 2 Thln. Wasser Chlorgas einleitet (s. S. 900) und hernach die sich bildenden ölartigen Producte abdestillirt. Diese in der Retorte bleibende saure Flüssigkeit färbt sich beim weiteren Eindampfen im Wasserbade dunkelbraun, und setzt bei mässiger Concentration jene Verbindung in Krystallblättchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist und Abpressen zwischen Fliesspapier weiss und seideartig glänzend erscheinen, schwach sauer schmecken und beim Verbrennen den Geruch nach brennendem Horn entwickeln.

In der Reihe der amidirten Abkömmlinge der fetten Säuren fehlt zwischen der Amidoessigsäure und Amidocapronsäure noch ein Glied, die Amidobuttersäure:

$HO \cdot \left(C_2 \begin{cases} H_2 \\ H_2 N \end{cases}\right) C_2 O_2, O$, Amidoessigsäure (Glycocoll),

$HO \cdot \left(C_4 \begin{cases} H_4 \\ H_2 N \end{cases}\right) C_2 O_2, O$, Amidopropionsäure (Alanin),

$HO \cdot \left(C_6 \begin{cases} H_6 \\ H_2 N \end{cases}\right) C_2 O_2, O$, Amidobuttersäure (unbekannt),

$HO \cdot \left(C_8 \begin{cases} H_8 \\ H_2 N \end{cases}\right) C_2 O_2, O$, Amidovaleriansäure,

$HO \cdot \left(C_{10} \begin{cases} H_{10} \\ H_2 N \end{cases}\right) C_2 O_2, O$, Amidocapronsäure (Leucin).

Von den kohlenstoffreicheren Gliedern der fetten Säuren sind bislang amidirte Säuren noch nicht bekannt.

Diamylaceton; Capron.

Diamylcarbonoxyd. — Zusammensetzung: $C_{22} H_{22} O_2 = \begin{matrix} C_{10} H_{11} \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}\Big\} C_2 O_2$.

Es ist S. 893 erwähnt, dass der capronsaure Baryt beim Erhitzen sich leicht zerlegt, und das dabei unter Ausgabe von Propylen und anderen brennbaren Gasen ein farbloses Oel übergeht. Wird dieses, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet ist, rectificirt, so fängt es bei 120° C. an zu sieden, und das Thermometer steigt zuletzt auf 170° C. Bei weitem der grösste Theil geht zwischen 160° und 170° C. über, und man erhält aus diesem Theil des Destillats durch wiederholte Rectification leicht ein constant bei 165° C. siedendes Product.

Dies ist ein farbloses, auf Wasser schwimmendes und darin unlösliches Oel von eigenthümlichem Geruch. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, bräunt sich an der Luft, wird durch starke Salpetersäure schon in der Kälte unter Entbindung rother Dämpfe zersetzt und dadurch, wie es scheint, in Nitrovaleriansäure verwandelt.

Dieses Product der trocknen Destillation des capronsauren Baryts ist Capron genannt und hat die Zusammensetzung des Diamylacetons, doch ist es wohl nicht als das eigentliche Diamylaceton zu betrachten, da es bei 165° C. siedet, während das Diamylaceton, wenn man seine Siedetemperatur nach dem Gesetz der Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen homologer Körper berechnet, bei etwa 232° C. sieden muss, auch das um 4 Atome Kohlenstoff und 4 Atome Wasserstoff reichere Dicaproylaceton bei 264° C. siedet.

Das eigentliche Diamylaceton ist demnach noch unbekannt. Ebenso wenig lässt sich zur Zeit bestimmen, was jenes Capron und welches seine rationelle Zusammensetzung ist.

Oenanthylsäure.

Caproylcarbonsäure; früher auch **Azoleinsäure** und **Aboleinsäure** genannt.

Zusammensetzung: $HO . C_{14} H_{13} O_3 = HO . (C_{12} H_{13}) C_2 O_2, O$.
Die Oenanthylsäure bildet sich neben anderen Stoffen durch Oxydation des Ricinusöls, des Rautenöls, der Oelsäure u. a. m. mittelst Salpetersäure, sowie auch aus dem Oenanthylsäurealdehyd durch verschiedene Oxydationsmittel. Sie ist nicht zu verwechseln mit der Oenanthsäure, welche Liebig und Pelouze im Weinfuselöl fanden. Von diesen beiden Säuren war letztere zuerst bekannt, und Liebig und Pelouze betrachteten sie nach der Formel $HO . C_{14} H_{13} O_2$ zusammengesetzt, welche 1 At. Sauerstoff weniger enthält als obige Formel der Oenanthylsäure. Als die Zusammensetzung der Oenanthylsäure festgestellt wurde, glaubte man, dass diese und jene Oenanthsäure zwei verschiedene Oxyde desselben Radicals $C_{14} H_{13}$ seien, und nannte deshalb jene sauerstoffärmere Oenanthsäure, zur besseren Unterscheidung von der Oenanthylsäure, önanthylige Säure. Gegenwärtig hat man die Ansicht, dass beide ein gemeinsames Radical haben, aufgegeben, doch ist immer noch ungewiss, welche Zusammensetzung die sogenannte önanthylige Säure hat.

Die Oenanthylsäure ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von stechendem reizenden Geschmack und schwach aromatischem, zugleich schweissähnlichem Geruch, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit bedeutend stärker wird und lange an den Fingern haftet. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, ihre Lösung röthet Lackmus. Sie hat 0,9167 specif. Gewicht bei 24° C., siedet bei 218° C. (Städeler in Journal für praktische Chemie Bd. 72, S. 234 giebt die Siedetemperatur = 118° C. an, was wohl ein Druckfehler ist.) Die siedende Flüssigkeit destillirt anfangs unverändert über, hernach jedoch schwärzt sie sich und giebt brenzliche Producte aus. Mit Wasser lässt sie sich unverändert abdestilliren. Die Säure brennt in Berührung mit einem flammenden Körper erst dann, wenn sie hinreichend stark erhitzt ist.

Die Darstellung der Oenanthylsäure aus dem Ricinusöl geschieht nach Tilley auf folgende Weise. Man vermischt Ricinusöl mit dem doppelten Gewichte Salpetersäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, und erhitzt die Mischung gelinde in einer mit Vorlage versehenen Retorte. Sobald die Temperatur eine gewisse Höhe erreicht hat, beginnt eine sehr heftige Reaction, und die Retorte muss dann gleich vom Feuer entfernt werden. Sobald die Heftigkeit der Einwirkung nachgelassen hat, wird von Neuem erhitzt, und dieser Process einige Tage lang unterhalten. In der Vorlage findet sich dann ein Theil der gebildeten Säure als ölartige Flüssigkeit auf dem sauren Wasser schwimmend. Destillirt man hernach die neben Wasser in der Retorte zurückbleibende dicke, fette Substanz mit einer grossen Quantität Wasser,

so geht noch eine beträchtliche Menge der Säure mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über. Beide Portionen mischt und wäscht man mit Wasser, destillirt dann noch einmal mit Wasser und entwässert das abgehobene ölige Destillat durch geschmolzene Phosphorsäure. Man erhält auf diese Weise nach Brazier und Gossleth mit hinreichender Geduld beträchtliche Mengen Oenanthylsäure.

Die Leichtigkeit, mit der man das Oenanthylsäure-Aldehyd (s. d. S. 908) aus Ricinusöl erhält und womit es sich zu Oenanthylsäure oxydirt, macht dieses Aldehyd zu einem ebenfalls sehr geeigneten Material zur Darstellung der Oenanthylsäure. Zu diesem Zwecke destillirt man 1 Thl. jenes Aldehyds mit 2 Thln. einer Mischung von 1 Vol. starker Salpetersäure und 2 Vol. Wasser, bis der grösste Theil übergegangen ist, und behandelt das ölige Destillat wie im vorigen Falle. Bei Anwendung stärkerer Salpetersäure erhält man neben der Oenanthylsäure auch Capronsäure im Destillat. Um diese zu entfernen oder überhaupt um die Oenanthylsäure völlig rein zu erhalten, wäscht man den öligen Theil des Destillats mit Wasser, neutralisirt alsdann mit Barytwasser und lässt die Salzlösung freiwillig verdunsten. Zuerst schiesst dann der önanthylsaure Baryt in lanzettförmigen Tafeln an; erst viel später erscheinen büschelförmige Krystalle von capronsaurem Baryt. Aus dem Barytsalz scheidet sich die Oenanthylsäure durch Vermischen mit Salzsäure ölartig ab.

Die Oenanthylsäure wird durch Fünffach-Chlorphosphor in Oenanthoxylchlorid, über dessen Eigenschaften specielle Angaben fehlen, durch Phosphoroxychlorid in die wasserfreie Säure verwandelt. — Durch Elektrolyse des Kalisalzes in concentrirter wässeriger Lösung erfährt sie am + Pol eine ähnliche Zersetzung wie die Valeriansäure und Capronsäure, nämlich in Kohlensäure und das S. 327 beschriebene Caproyl:

$$\underbrace{KO\,.\,(C_{12}H_{13})C_2O_3}_{\text{Oenanthylsaures Kali}} + O + HO = \underbrace{C_{12}H_{13}}_{\text{Caproyl}} + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_2O_4.$$

Zugleich mit dem Caproyl entsteht hierbei noch ein bei 175° C. siedender Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{24}H_{24}$. Derselbe hat gleiche Zusammensetzung mit dem S. 390 beschriebenen Caproylen: $C_{12}H_{12}$, aber eine viel höhere Siedetemperatur.

Wasserfreie Oenanthylsäure (Oenanthylsäureanhydrid: $(C_{12}H_{13})C_2O_2,O$. Sie ist ein farbloses Oel von 0,91 specif. Gewicht bei 14° C., hat in der Kälte einen schwachen Geruch, beim Erwärmen riecht sie aromatisch. In unvollkommen verschlossenen Gefässen aufbewahrt, nimmt sie einen ranzigen Geruch an. Sie ist in Wasser unlöslich, wird durch Alkalien allmälig aufgelöst, indem sich önanthylsaures Alkali bildet. — Ammoniak verwandelt sie in Oenanthoxylamid.

Man erhält sie nach Analogie der übrigen wasserfreien Säuren durch Mischen von 6 Aeq. vollständig getrockneten önanthylsauren Kalis mit

1 Aeq. Phosphoroxychlorid in einer Retorte. Die Einwirkung erfolgt von selbst unter so grosser Wärmeentwickelung, dass es kaum nöthig ist, gegen Ende der Operation zu erhitzen. Die weitere Reindarstellung des Products geschieht auf dieselbe Weise, wie S. 892 bei der wasserfreien Capronsäure angegeben ist.

Oenanthylsaure Salze. Sie haben mit denen der Capronsäure und Valeriansäure grosse Aehnlichkeit, die der Alkalien sind in Wasser löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der schweren Metalloxyde unlöslich in Wasser, aber zum Theil löslich in Alkohol.

Oenanthylsaures Kali, durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, bleibt nach Verdunstung des Wassers als amorphe gelatinöse Masse zurück. — Auch das Ammoniaksalz ist in Wasser sehr leicht löslich und noch nicht krystallisirt erhalten.

Oenanthylsaurer Baryt: $BaO . C_{14}H_{13}O_3$. Man löst die Säure in heissem Barytwasser auf, fällt den Ueberschuss des gelösten Baryts mit Kohlensäure, und lässt die heiss filtrirte Lösung erkalten oder dampft zur Krystallisation ein. Das Salz setzt sich leicht in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, nach Tilley in lanzettförmigen Tafeln, ab. Es hat einen schwach bitteren Geschmack, löst sich schwierig in kaltem Wasser (in 57 Thln. Wasser von 23° C.), leicht in heissem Wasser, noch leichter in kochendem 85procentigen Alkohol. Kalter Alkohol löst nur sehr wenig davon. In Aether ist es unlöslich.

Oenanthylsaures Bleioxyd fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd als citrongelbes Pulver nieder. Es ist in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol in geringer Menge löslich und setzt sich daraus beim Erkalten in kleinen Schuppen ab.

Oenanthylsaures Kupferoxyd. Versetzt man eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit Oenanthylsäure und lässt die Mischung einige Zeit stehen, so krystallisirt das Salz in schönen grünen seideglänzenden Nadeln aus.

Oenanthylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{14}H_{13}O_3$. Die Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt in salpetersaurem Silberoxyd einen weissen flockigen Niederschlag von obiger Zusammensetzung, der sich am Lichte bräunt. Bei der trocknen Destillation desselben geht in die Vorlage ein neutrales Oel und ein fester fetter Körper über, der aus heissem Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt (Tilley). Die Natur derselben ist noch nicht ermittelt.

Oenanthylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{14}H_{13}O_3$. Es ist ein farbloses, auf Wasser schwimmendes und darin unlösliches, mit Alkohol und Aether mischbares Oel, von eigenthümlich angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei etwa 187° C. Doch ist es nicht gelungen, den Siedepunkt constant zu erhalten. In einer Kältemischung

erstarrt es krystallinisch. Man erhält diesen Aether durch Sättigen einer Lösung der Oenanthylsäure in starkem Alkohol mit Salzsäuregas, Neutralisiren der sauren Lösung mit kohlensaurem Kalk und Destillation. Das aus dem Destillat mit Wasser gefällte ätherische Oel wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und in einem Strome von Kohlensäure rectificirt.

Caproylaldehyd; Oenanthylsäure-Aldehyd.

Caproylhydrocarbonoxyd; Oenanthol, Oenanthal.

Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$. — Das Caproylaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem, etwas aromatischem Geruche und süsslichem, später scharfem Geschmacke. Es löst sich wenig in Wasser, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether, hat bei 17° C. 0,827 specif. Gewicht, siedet zwischen 151° und 152° C. (Städeler), nach Anderen bei 155° C.; seine Dampfdichte ist gleich 4,1 gefunden (berechnet 3,95). — Feuchtes Caproylaldehyd siedet schon bei 100° C.; bei 5° C. scheidet sich daraus Caproylaldehydhydrat: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 + HO$, in farblosen, spröden, dem Camphor ähnlichen Krystallen aus, die in Alkohol und Essigsäure löslich, in Wasser unlöslich sind.

Das Caproylaldehyd bildet sich in reichlicher Menge durch trockne Destillation des Ricinusöls. Man erhitzt dasselbe für sich in einer Retorte auf etwa 270° C. (Bussy), oder um das lästige Aufschäumen und Uebersteigen zu vermeiden, mischt man dem Ricinusöl etwa $^1/_{10}$ seines Volumens Sand bei, und füllt damit die Retorte bis zur Hälfte an (v. Uslar und Seekamp). Es entsteht in gleicher Weise, wenn man trocknes ricinölsaures Natron (durch Verseifen des Ricinusöls mittelst Natron erhalten) vorsichtig destillirt und die Destillation unterbricht, sobald die Masse anfängt stark zu schäumen. Das Destillat, unreines Caproylaldehyd, wird mit eingesenktem Thermometer destillirt, und das, was unter 200° C. übergeht, gesondert aufgefangen. Dieses Product wird mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron geschüttelt, mit welchem sich das Caproylaldehyd zu einer festen krystallinischen Verbindung vereinigt, die sich nach 24 Stunden vollständig abgeschieden hat. Man presst diese Krystallmasse aus, und unterwirft sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natron der Destillation. Das Caproylaldehyd, welches durch das heisse kohlensaure Natron aus jenem Doppelsalz ausgeschieden wird, geht als ölige Schicht in die Vorlage über; es wird abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Man erhält so etwa $^1/_{10}$ vom Volumen des angewandten Ricinusöls an reiner Substanz.

Jene Bildung des Caproylaldehyds ist einigermaassen complicirt und lässt sich durch eine einfache Gleichung nicht ausdrücken. Es derivirt jedenfalls von der den Hauptbestandtheil des Ricinusöls ausmachenden Ricinölsäure: $HO \cdot C_{36}H_{33}O_5$, welche darin mit Lipyloxyd verbunden ist, und von der ausserdem noch bekannt ist, dass sie bei der Destillation mit überschüssigem Alkali in Caproylalkohol (und zugleich Methylcaproylaceton), Wasserstoff und Sebacylsäure: $2\,HO \cdot C_{20}H_{16}O_6$ zerfällt. Letztere Säure steht ausserdem auch in verwandtschaftlicher Beziehung zum Caproylaldehyd, da nach Calvi letzteres daraus neben anderen Producten bei der trocknen Destillation des Kalksalzes sich erzeugt.

Verwandlungen des Caproylaldehyds. Dieses Aldehyd besitzt wie fast alle Aldehyde grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, und nimmt denselben schon aus der Luft an, damit eine saure Flüssigkeit bildend die wahrscheinlich Oenanthylsäure enthält. Auch reducirt es salpetersaures Silberoxyd nach Zusatz von Ammoniak. Anfangs entsteht ein weisser Niederschlag, und beim nachherigen Erhitzen überziehen sich die Gefässwände mit einem blanken Silberspiegel.

Salpetersäure erzeugt verschiedene Zersetzungsproducte des Caproylaldehyds, je nachdem sie mehr oder weniger verdünnt oder concentrirt, warm oder kalt angewandt wird. Wird das Caproylaldehyd bei 0° C. mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht mässig starker Salpetersäure geschüttelt, so färbt sich die Masse zuerst rosenroth, hernach verschwindet die Farbe wieder, und giesst man alsdann nach etwa 24 Stunden das Gemisch in eine Schale, die man an einen kühlen Ort stellt, so bildet sich auf der Oberfläche eine schöne, dem salpetersauren Ammoniak ähnliche Krystallisation, oder das Ganze gesteht zu einer weichen fettähnlichen Masse. Die erzeugte Substanz bildet nach dem Abgiessen der Säure und dem Auspressen zwischen Fliesspapier eine harte, spröde weisse Masse, die nach wiederholtem Umschmelzen mit heissem Wasser völlig neutral ist.

Diese feste weisse Substanz ist eine isomerische Modification des Caproylaldehyds, und Metönanthol genannt. Sie wird bei 10° bis 12° flüssig, und wenn man sie längere Zeit auf dieser Temperatur erhält, so wird sie nachher in der Kälte, selbst bei — 12° C. nicht sogleich wieder fest. Erst nach längerer Zeit erstarrt sie dann bei mässiger Kälte. Geschmolzen bildet sie ein klares Oel, welches erst über 230° C. siedet. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Alkohol, woraus sie beim Erkalten grösstentheils krystallisirt.

Wird Caproylaldehyd mit dem doppelten Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser destillirt, so verwandelt

es sich unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure in Oenanthylsäure:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Caproylaldehyd}} + O_2 = \underbrace{HO\,.\,(C_{12}H_{13})C_2O_2,O}_{\text{Oenanthylsäure}}$$

Beim Erhitzen mit 2 Thln. concentrirter Salpetersäure wird das Caproylaldehyd unter Entbindung starker rother Dämpfe grösstentheils zerstört. — Lässt man es tropfenweise in eine Retorte auf starke Salpetersäure fallen, so erfolgt eine heftige Reaction, und es bilden sich hierbei neben Oenanthylsäure noch Capronsäure, Oxalsäure und ein stark riechendes flüchtiges Oel von nicht näher ermittelter Zusammensetzung, welches Nitracrol genannt und vielleicht identisch ist mit dem Chlorpikrin: $(C_2Cl_3)NO_4$.

Verdünnte Chromsäure oder eine Mischung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure verwandeln das Caproylaldehyd beim Kochen in Oenanthylsäure. Krystallisirte Chromsäure bewirkt eine Entflammung desselben, wenn man es auf dieselbe tröpfelt.

Trocknes Chlorgas wird von Caproylaldehyd unter Entbindung von Salzsäure reichlich absorbirt und verwandelt es dabei in ein dickflüssiges, chlorhaltiges Oel, das Trichlorcaproylaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_3\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, welches man mit Wasser wäscht, hernach zur völligen Entfernung der beigemengten Salzsäure in Alkohol löst, und daraus wieder durch Wasser fällt. Dasselbe besitzt einen angenehmen Geruch, etwas an Kautschuk erinnernd, ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Es ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern schwärzt sich beim Erhitzen und giebt dabei Salzsäure aus.

Brom, so lange dem Caproylaldehyd in der Kälte zugesetzt, bis die braunrothe Farbe nicht wieder verschwindet, erzeugt damit ein ähnliches Substitutionsproduct wie Chlor, velches jedoch nur 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Brom ersetzt zu enthalten scheint. — Fünffach-Chlorphosphor verwandelt es unter Wärmeentwickelung und Bildung von Phosphoroxychlorid in die Chlorverbindung $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2Cl_2$, das Oenanthylenchlorid (s. d.). — Durch Salzsäure wird das Caprylaldehyd, wenn man seine alkoholische Lösung mit dem Gas sättigt, in der Weise zersetzt, dass sich önanthylsaures Aethyloxyd erzeugt, welches nachher auf Zusatz von Wasser sich ölartig ausscheidet. Was ausserdem entsteht, ist nicht ermittelt worden.

Concentrirte wässerige oder alkoholische Kalilauge zerlegt das Caproylaldehyd ebenfalls unter Bildung von Oenanthylsäure und eines ölartigen Körpers, der, wie es scheint, ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist. Oenanthyloxydhydrat hat nicht daraus abgeschieden werden

können. Schmelzendes Kalihydrat oder erhitzter Natron-Kalk verwandeln es, wenn man es tropfenweise auf dieselben fallen lässt, unter Wasserstoffentwickelung in Oenanthylsäure, die sich mit den Basen verbindet.

Verbindungen des Caproylaldehyds. Trocknes Ammoniakgas wird von Caproylaldehyd in Menge absorbirt. Die Flüssigkeit erwärmt und verdickt sich anfangs, wird aber hernach wieder dünnflüssig. Das hierbei entstehende, noch nicht krystallisirt erhaltene Product ist wahrscheinlich Caproylaldehyd-Ammoniak und nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12} H_{13} \\ H_4 N \end{matrix}\right\} C_2 O_2$ zusammengesetzt. Löst man dasselbe in starkem Alkohol auf, und leitet trockne schweflige Säure hindurch, so fällt ein krystallinisches Pulver in reichlicher Menge nieder (Tilley). Dasselbe ist das dem schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H_4 N \end{matrix}\right\} C_2 O_2 . S_2 O_4$, correspondirende schwefligsaure Caproylaldehyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix} C_{12} H_{13} \\ H_4 N \end{matrix}\right\} C_2 O_2 . S_2 O_4$. Aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung scheidet es sich in deutlichen stark glänzenden kleinen Prismen aus. Es ist in Alkohol und Wasser wenig löslich. Beim Abdampfen dieser Lösungen oder bei längerer Berührung der Verbindung mit Wasser in der Kälte erfolgt allmälig Zersetzung, wobei Caproylaldehyd frei und saures schwefligsaures Ammoniumoxyd gebildet wird. Viel rascher wird diese Zersetzung bewirkt durch Uebergiessen mit starken Säuren. Es schmilzt auf dem Platinblech, stösst dabei weisse Dämpfe aus, schwärzt sich hernach und verbrennt mit Flamme unter Verbreitung des Geruchs nach Caproylaldehyd (Tilley).

Das Caproylaldehyd löst sich, wenn man es mit concentrirten wässerigen Lösungen der zweifach schwefligsauren Alkalien schüttelt, sogleich unter Wärmeentwickelung auf, und es entstehen dabei Verbindungen desselben, welche sich alsbald in festen, mehr oder weniger deutlich krystallinischen Massen ausscheiden (Bertagnini).

Das schwefligsaure Caproylaldehyd-Kali, auf diese Weise dargestellt, bildet anfangs einen Brei, der nach und nach ein krystallinisches Ansehen gewinnt, aber immer butterartige Consistenz behält. Beim Erwärmen der Flüssigkeit löst sich derselbe auf, bildet sich aber beim Erkalten langsam wieder. Die getrocknete Verbindung, in Alkohol gelöst, schiesst daraus in kleinen Nadeln an.

Schwefligsaures Caproylaldehyd-Natron: $NaO, \left.\begin{matrix} C_{12} H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} C_2 O_2 . S_2 O_4 + 3 HO$. Die krystallinische weisse Masse, welche man durch Schütteln einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsauren Kali und Caproylaldehyd erhält, wird auf einem Filter gesammelt, ausgepresst, getrocknet und dann aus heissem Alkohol umkrystal-

sirt, aus dem sich die Verbindung beim Erkalten in schönen zusammen-ewachsenen Blättchen absetzt, deren Menge bald so zunimmt, dass sie ie ganze Flüssigkeit erfüllen. Um sie vollkommen rein zu erhalten und ie Beimengung von schwefelsaurem Natron zu entfernen, muss man sie ochmals aus Wasser umkrystallisiren.

Diese Krystalle riechen schwach nach Caproylaldehyd, fühlen sich ettig an, und lösen sich leicht in kaltem und warmem Wasser, ohne da-lurch eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Beim Sieden der wässe-igen Lösung scheidet sich Caproylaldehyd in Oeltropfen aus, welche Zersetzung durch Zusatz einer Säure oder eines Alkalis sehr beschleunigt wird. — In der Kälte bewirken starke Säuren, selbst in grossem Ueber-schusse der wässerigen Lösung hinzugefügt, keine Veränderung. — Ammoniak erzeugt in der wässerigen Lösung einen reichlichen käsigen Niederschlag, welcher indess bald wieder verschwindet, während ölartige Tropfen sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Die wässerige Lösung wird ferner durch Baryt-, Blei- und Silbersalze reichlich gefällt; diese Niederschläge enthalten Caproylaldehyd in chemischer Verbindung. — Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, in kaltem dagegen fast unlöslich.

Beim Uebergiessen und Schütteln von Caproylaldehyd mit einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniumoxyd, erhält man eine in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung, die aus siedender alkoholischer Lösung beim Erkalten in kleinen Kryställchen sich abscheidet. Bertagnini, welcher sie auf diese Weise darstellte, hält sie für identisch mit dem vorhin beschriebenen schwefligsauren Caproylaldehyd-Ammoniak, welches Tilley durch Behandlung von Caproylaldehyd-Ammoniak mit schwefligsaurem Gas erhalten hat. Letztere Verbindung hat jedenfalls eine andere Zusammensetzung, wie das eben besprochene schwefligsaure Caproylaldehyd-Natron und wie das diesem entsprechende schwefligsaure Caproylaldehyd-Ammoniumoxyd: $H_4NO, \left.\begin{matrix} C_{12}H_{12} \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2 \, . \, S_2O_4$. Ich halte es für nicht unwahrscheinlich, dass die meisten Aldehyde mit schwefliger Säure und Ammoniak zwei Reihen verschiedener Verbindungen eingehen, deren eine durch das bekannte schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_4N \end{matrix}\right\} C_2O_2 \, . \, S_2O_4$, die andere aber durch die noch darzustellende Verbindung H_4NO, $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2 \, . \, S_2O_4$ repräsentirt wird, welche letztere, das schwefligsaure Aldbyd-Ammoniumoxyd, eine jenem Natronsalz ähnliche Zusammensetzung hat, und sich von dem schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak auch durch den Mehrgehalt der Elemente von 1 At. Wasser unterscheidet. — Ob nun das beim Vermischen von Caproylaldehyd mit saurem schwefligsauren Ammoniumoxyd entstehende Salz schwefligsaures Caproylaldehyd-

Ammoniak: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H_4\ N\end{matrix}\right\}C_2O_2 . S_2O_4$, oder schwefligsaures Caproylaldehyd-Ammoniumoxyd: $H_4NO, \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 . S_2O_4$, ist, bleibt noch durch die Analyse festzustellen.

Oenanthylenchlorid.

Von Limpricht durch Behandlung des Caproylaldehyds mit Fünffach-Chlorphosphor erhalten.

Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2Cl_2$. — Es ist: ein wasserhelles, leichtflüssiges Liquidum von nicht unangenehmem, dem Caproylaldehyd ähnlichem Geruch, leichter als Wasser und darin unlöslich; siedet bei 191° C.

Zu seiner Darstellung empfiehlt Limpricht folgendes, auch in anderen Fällen brauchbares Verfahren. Man füllt Fünffach-Chlorphosphor in eine tubulirte Retorte, die luftdicht in eine tubulirte Vorlage einmündet, aus deren Tubulus ein zweimal gebogenes Rohr in ein Gefäss mit Wasser oder Alkohol führt. In dem Tubulus der Retorte ist mittelst eines Korkes eine kurze, an beiden Seiten offene Glasröhre befestigt, die oben durch ein mit Quetschhahn versehenes Kautschukrohr mit dem unteren verjüngten Ende einer verticalen Glasröhre, einer Mohr'schen Bürette ähnlich, communicirt. Letztere füllt man mit einer dem angewandten Fünffach-Chlorphosphor äquivalenten Menge Caproylaldehyd und lässt dieses durch Oeffnen des Quetschhahns nach und nach in die Retorte fliessen. Bei der Berührung desselben mit dem fünffach Chlorphosphor erfolgt lebhafte Einwirkung und starke Wärmeentwickelung, so dass ein Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids von selbst überdestillirt. Sobald aller Fünffach-Chlorphosphor verschwunden ist, destillirt man mit eingesenktem Thermometer und fängt das, was über 150° C. übergeht, gesondert auf. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als das Destillat farblos ist; in der Retorte bleibt nur wenig einer braunen dicken Flüssigkeit zurück. Jenes Destillat wird mit Wasser gewaschen, um noch beigemengtes Phosphoroxychlorid zu zerstören, und darauf zur Entfernung von vielleicht noch vorhandenem unzersetzten Caproylaldehyd mit saurem schwefligsauren Natron geschüttelt. Das ungelöst bleibende Oel wäscht man noch einmal mit Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt, wobei der zwischen 180° und 200° C. siedende Theil für sich aufgefangen wird. Durch nochmalige Rectification erhält man das Oenanthylenchlorid rein und von constantem Siedepunkte. Seine Bildung erhellt aus folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Caproylaldehyd}} + PCl_5 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2Cl_2}_{\text{Oenanthylenchlorid}} + PO_2Cl_3.$$

Das Oenanthylenchlorid zeigt in seinem chemischen Verhalten eine bemerkenswerthe Analogie mit dem Aethylenchlorid (Oel des ölbildenden Gases). Wie bei diesem trennen sich davon die Elemente von 1 At. Chlorwasserstoff, wenn man es mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge im Ueberschuss anhaltend kocht. Rascher erfolgt diese Zersetzung durch Erhitzen von Oenanthylenchlorid mit Aethyloxyd-Natron in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 250° C. Das hierbei neben Chlorwasserstoff entstehende Product ist Chlorönanthylen: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\Cl\\H\end{matrix}\right\}C_2$ nämlich:

$$\underbrace{C_{12}\left.\begin{matrix}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2Cl_2}_{\text{Oenanthylen-chlorid}} - HCl = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\Cl\\H\end{matrix}\right\}C_2}_{\text{Chlorönanthylen.}}$$

Durch Verdünnen jener erhitzten Mischung mit Wasser scheidet sich unreines Chlorönanthylen ab. Dasselbe wird über Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt. Durch sehr oft wiederholte fractionirte Destillationen des verschiedene Verbindungen enthaltenden Productes, welches bei 100° C. zu sieden beginnt, dessen Siedepunkt dann langsam auf 150° C. steigt, hier einige Zeit constant bleibt, und zuletzt sich auf 190° C. erhebt, gewinnt man das bei 155° C. siedende Chlorönanthylen rein und von constantem Siedepunkt.

Dieses Chlorönanthylen besitzt einen ähnlichen Geruch wie das Oenanthylenchlorid. Es wird durch Natrium in der Kälte nicht verändert, aber beim Erwärmen findet plötzlich heftige Einwirkung statt, wobei Chlornatrium und ein flüssiger Kohlenwasserstoff entsteht, der bei 95° C. siedet, und einen eigenthümlich lauchartigen Geruch besitzt. Limpricht fand ihn nach der Formel $C_{14}H_{13}$ oder $C_{28}H_{26}$ zusammengesetzt.

Das Oenanthylenchlorid erleidet durch Natrium ebenfalls und bei viel niederer Temperatur, als das Chlorönanthylen, eine Zersetzung, unter Abscheidung von Chlornatrium, dessen Menge bald so gross wird, dass dadurch die Berührung des Metalls mit der Flüssigkeit gehindert wird. Man destillirt alsdann ab, und behandelt das flüssige Destillat in einer andern Retorte mit einer neuen Quantität Natrium. Die letzten Antheile Chlor lassen sich schwierig und nur durch wiederholtes Rectificiren über recht blankes Natrium entfernen. Das hierbei neben dem Chlornatrium entstehende Product ist das Oenanthylen: $C_{14}H_{14} = C_{12}\left.\begin{matrix}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}C_2$, eine klare, auf Wasser schwimmende, damit nicht mischbare, eigenthümlich lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 95° C. siedet,

— Limpricht hebt hervor, dass Geruch und Siedetemperatur dieses Kohlenwasserstoffs mit dem aus dem Chlorönanthylen, wie vorhin angegeben, durch Natrium abgeschiedenen Kohlenwasserstoff übereinstimmen, die aber doch gewiss nicht identisch sind.

Das Oenanthylenchlorid kann mit essigsaurem Silberoxyd anhaltend auf 250° C. erhitzt werden, ohne dass eine Zersetzung eintritt.

Es entsteht die Frage, ob obiges aus dem Caproylaldehyd mittelst Fünffach-Chlorphosphor erzeugte Oenanthylenchlorid identisch sei mit der aus dem Oenanthylen durch directe Vereinigung mit Chlor muthmasslich resultirenden Verbindung: $C_{14}H_{14}Cl_2$. Zu dieser Frage giebt die Wahrnehmung Veranlassung, dass das aus dem Methylaldehyd mittelst Chlorphosphor hervorgebrachte Chlorid von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_4Cl_2$ (S. 719) verschieden ist von dem isomeren Aethylenchlorid (S. 735), welches durch Vereinigung des ölbildenden Gases mit 2 At. Chlor wie auch durch Zersetzung des Aethylenoxydhydrats mittelst Fünffach-Chlorphosphor entsteht.

Die Analogie der Entstehung jenes Oenanthylenchlorids und des aus dem Methylaldehyd hervorgehenden Chlorids lässt vermuthen, dass jenes diesem analog constituirt sei und deshalb in seinem Verhalten eher mit diesem eine Uebereinstimmung zeige, als mit dem eigentlichen Aethylenchlorid, dem Oel des ölbildenden Gases.

Seitdem Wurtz und Frapolli (Annalen der Chemie Bd. 108, S. 224) bewiesen haben, dass das von dem Methylaldehyd derivirende Chlorid durch Behandlung mit Aethyloxyd-Natron unter Verlust der Elemente von Chlorwasserstoff in dieselbe Verbindung, das Chloräthylengas, umgewandelt wird, in welche auch das eigentliche Aethylenchlorid durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt, darf man wohl annehmen, das jenes Oenanthylenchlorid das wahre Analogon und Homologon des aus Methylaldehyd und Chlorphosphor entstehenden Productes sei, und dass neben diesem eine zweite isomere Verbindung mit abweichenden Eigenschaften existirt, welche man durch Vereinigung des Oenanthylens mit 2 At. Chlor gewinnen wird.

Dicaproylaceton; Oenanthaceton.

Dicaproylcarbonoxyd. — Unlängst von v. Uslar und Seekamp dargestellt.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{26}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\} C_2O_2$. — Es ist eine feste, in vollkommen farblosen grossen Blättern krystallisirende Substanz von 0,825 specif. Gewicht bei 30° C., schmilzt bei 30° C., erstarrt bei 29,5° C. wieder krystallinisch und destillirt bei 264° C. (corrigirter Siedepunkt) unverändert über.

Man erhält es durch trockne Destillation des önanthylsauren Kalks in kleinen Portionen. Das aus verschiedenen öligen Producten bestehende Destillat wird der fractionirten Destillation unterworfen. Was dabei über 255° C. übergeht, wird besonders aufgefangen, und besteht hauptsächlich aus Dicaproylaceton, welches in der Vorlage erstarrt. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Abpressen der Krystalle zwischen Fliesspapier und mehrmalige Rectificationen gereinigt. Die unter 245° C. übergehenden Producte sind bei gewöhnlicher Temperatur ölartig, und gehören wahrscheinlich zu den gemischten Acetonen, d. h. zu denjenigen, welche, wie die folgende Verbindung zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten, vielleicht: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}C_2O_2$ und $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_8\ H_9\end{matrix}\right\}C_2O_2$.

Methylcaproylaceton.

Methylcaproylcarbonoxyd; Methylönanthol (Städeler).

Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2\ H_3\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}C_2O_2$. — Dieses beim Erhitzen von ricinölsaurem Natron mit Natronhydrat neben Caprylalkohol sich bildende Aceton hat gleiche Zusammensetzung wie das Caprylsäurealdehyd (Oenanthylaldehyd): $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$, und wurde früher als solches betrachtet, bis Städeler vor Kurzem nachwies (Journal f. prakt. Chemie, Bd. 72, S. 241), dass es ein Aceton, und zwar eins von den Acetonen ist, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten. Es ist Städeler gelungen, das Methylcaproylaceton auch durch Synthese, nämlich durch trockne Destillation einer innigen Mischung gleicher Aequivalente von essigsaurem und önanthylsaurem Natron darzustellen, wobei sich derselbe überzeugte, dass beide auf verschiedene Weise gewonnene Verbindungen identisch sind.

Das Methylcaproylaceton ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von einem an Rautenöl erinnernden Geruch und mild brennenden Geschmack, dem der frischen Kräuter von *Ruta graveolens* nicht unähnlich. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,817 bei 23° C.; es siedet constant bei 171° C., und destillirt unverändert über. Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, erzeugt auf der Haut weder Brennen noch Flecke, auf Papier Fettflecke, die bald wieder verschwinden. Lackmuspapier wird nicht davon geröthet, auch dann nicht, wenn es längere Zeit mit Luft in Berührung war, selbst nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Platinschwarz. Auch durch Kochen mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erleidet es keine Veränderung. Silberoxyd wird davon unter Abscheidung eines Silberspiegels reducirt, eine Eigenschaft, welche manche Acetone mit den Aldehyden theilen. Es lässt sich kalt nicht entzünden, vorher erwärmt, entflammt es bei Berührung mit einem brennenden Körper und brennt mit gelber

leuchtender Flamme. — Concentrirte Schwefelsäure löst es unter mässiger Erhitzung und mit schwach gelber Färbung; Wasser scheidet es, wie es scheint, unverändert wieder ab. — Kochende Kalilauge lässt es unverändert; auch geht es mit Ammoniak keine Verbindung ein.

Man gewinnt das Methylcaproylaceton nach Städeler auf folgende Weise. Ricinölsaures Natron, durch Verseifen von Ricinusöl mit starker Natronlauge erhalten, wird mit concentrirter Natronlauge vermischt, und die Mischung in einem geräumigen Gefässe über schwachem Feuer unter beständigem Umrühren zur staubigen Trockne gebracht. Das trockne Gemenge, welches Städeler benutzte, enthielt 33,3 Proc. Natron. Von dieser trocknen Masse bringt man etwa ein Pfund in eine kupferne Retorte, deren Boden davon nur etwa $^3/_4$ Zoll hoch bedeckt wird. Beim Erhitzen der Retorte erhält man dann ein aus Wasser und einer etwa gleich hohen Oelschicht bestehendes farbloses Destillat. Man unterbricht die Destillation, wenn der Zeitpunkt eintritt, wo man ein erheblich verstärktes Feuer geben müsste, um sie gleichmässig im Gange zu erhalten. Der Rückstand ist weiss, pulverig, oder nur lose zusammenhängend; er enthält eine Menge sebacylsaures Natron.

Das von der Wasserschicht getrennte ölige Destillat beginnt bei der zunächst vorzunehmenden Rectification zwischen 150° und 160° C. zu sieden, das Thermometer steigt aber rasch auf 175° C. und der grösste Theil geht bei 178° C. über. Wenn die Siedetemperatur 183° C. erreicht hat, wird die Destillation unterbrochen; es findet sich dann in der Retorte auch nur noch ein geringer Rückstand. Das gesammte Destillat, ein Gemenge von Methylcaproylaceton und Oenanthylalkohol (nach einer späteren Untersuchung von Dachauer Caprylalkohol, Annalen der Chemie Bd. 106, S. 269) wird mit einer concentrirten wässerigen Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron geschüttelt, wodurch das Ganze zu einer butterweichen Masse gesteht. Nach 24stündigem Stehen presst man das eingeschlossene Wasser durch Leinwand ab, und setzt den Rückstand zwischen mehrfach erneuten Lagen Fliesspapier dem Drucke einer hydraulischen Presse aus.

Um dieses schwefligsaure Methylcaproylaceton-Natron vollkommen von jenem Alkohol zu befreien, wird die ausgepresste Masse mit Weingeist wiederholt zu einem Brei angerührt und nochmals zwischen Papier stark ausgepresst. Das schwefligsaure Doppelsalz ist wenig beständig und erfährt schon durch gelindes Erwärmen mit Wasser eine Zersetzung, wobei das frei werdende Methylcaproylaceton sich als eine Oelschicht auf der Oberfläche ansammelt. Diese Oelschicht wird abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert, und der fractionirten Destillation unterworfen; das bei 171° C. Uebergehende, bei weitem der grösste Theil des Ganzen, wird gesondert aufgefangen und ist reines Methylcaproylaceton.

Dachauer hat dieses Aceton mit Fünffach-Chlorphosphor destillirt, das Destillat mit Wasser zersetzt, und so ein in Wasser unlösliches, zwischen 190° und 200° C. siedendes Oel erhalten, welches er nach der

Formel $C_{16}H_{16}Cl_2$ zusammengesetzt fand, und wohl als Methylcaproylcarbonchlorid: $\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\} C_2Cl_2$, anzusprechen ist. Dieselbe Verbindung entsteht nach ihm aus dem Caprylen: $C_{16}H_{16}$, wenn man in Wasser, auf welchem Caprylen schwimmt, kurze Zeit Chlorgas leitet, das Product trocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt, wobei das zwischen 190° und 200° C. Uebergehende gesondert aufgefangen wird. Durch neue Rectification dieses Destillats erhält man dann ein zwischen 197° und 200° C. siedendes Product. Wenn dasselbe wirklich mit jenem Methylcaproylcarbonchlorid identisch ist, so dürfte der für Caprylen gehaltene Kohlenwasserstoff vielleicht als Methylcaproylcarbonyl: $\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\} C_2$, anzusehen sein. Derselbe würde dann zu dem eigentlichen Caprylen: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{15} \\ H \end{matrix}\right\} C_2$ in ähnlicher Beziehung stehen, wie ein Aceton zu einem Aldehyd.

Anhang.

Oenanthsäure; Oenanthylige Säure.

Unter dem Namen Oenanthsäure, welcher später zur Vermeidung einer Verwechselung mit der Oenanthylsäure, in önanthylige Säure umgewandelt ist, haben Liebig und Pelouze im Jahre 1837 eine Säure beschrieben (Annalen der Pharmacie Bd. 19, S. 241), welche, mit Aethyloxyd verbunden, im Wein enthalten ist, und welche sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung $HO . C_{14}H_{13}O_2$ von der Oenanthylsäure durch den Mindergehalt von 1 At. Sauerstoff unterscheidet.

Ueber ihr Vorkommen geben dieselben Folgendes an: Wenn grosse Quantitäten Wein destillirt werden, so erhält man zu Ende der Destillation geringe Mengen einer öligen Flüssigkeit, das sogenannte Weinfuselöl. Die nämliche Substanz gewinnt man bei der Destillation der Weinhefe, und zwar aus der sogenannten Unterhefe, die sich aus dem Weine, nach vorangegangener Gährung, auf dem untern Theil der Lagerfässer absetzt. Wird diese Weinhefe mit dem halben Volumen Wasser vermischt, auf freiem Feuer destillirt, was des leichten Anbrennens wegen grosse Vorsicht erfordert, und das Uebergegangene nochmals destillirt, so geht gegen Ende das Weinfuselöl über, von 20 Pfund jenes Destillats etwa 1 Gramm Oel, woraus berechnet ist, dass dasselbe etwa nur $\frac{1}{40,000}$ des Weines ausmacht.

Das rohe Oel ist meistens farblos, zuweilen durch Kupferoxyd grün gefärbt. Es hat einen scharfen Geschmack und angenehmen Weingeruch. Es ist ein Gemenge von Oenanthsäure und önanthsaurem Aethyloxyd.

Durch Kochen mit wässeriger Kalilauge wird letztere Verbindung zerstört, wobei die gesammte Säure in Verbindung mit Kali tritt und Alkohol entweicht. Nachdem derselbe durch Kochen vollständig ausgetrieben ist, setzt man verdünnte Schwefelsäure zu. Die Oenanthsäure, welche dadurch sogleich und vollständig abgeschieden wird, begiebt sich als geruchloses Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Sie wird mit heissem Wasser sorgfältig gewaschen und sonach von dem Wasser durch Trocknen über Chlorcalcium oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure befreit.

Das so gewonnene Oenanthsäurehydrat ist bei 13,2° C. eine blendend weisse, butterartig weiche Masse, die bei etwas höherer Temperatur zu einem farblosen Oele schmilzt. Es ist farb- und geruchlos, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, röthet Lackmus, und löst sich mit Leichtigkeit in kaustischen wie in kohlensauren Alkalien. Es besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, beim Erhitzen sein Hydratwasser zu verlieren und in wasserfreie Säure überzugehen. Liebig und Pelouze beobachteten, dass bei der Destillation des Säurehydrats zuerst ein Gemenge desselben mit Wasser, zuletzt aber wasserfreie Säure übergeht. Letztere beginnt bei 260° C. zu sieden, der Siedepunkt steigt aber zuletzt auf 295° C., bei welcher Temperatur die Säure sich etwas färbt. — Diese wasserfreie Säure erstarrt bei 31° C.

Die wichtigste unter den Verbindungen der Oenanthsäure ist das schon vorhin erwähnte

Oenanthsaure Aethyloxyd (Oenanthsäureäther): C_4H_5O. $C_{14}H_{13}O_2$. Man erhält diesen Aether aus dem rohen Weinfuselöl rein dadurch, dass man es durch öfteres Schütteln und Erwärmen mit wässerigem kohlensauren Natron von der freien Säure befreit, das nach einmaligem Aufkochen der milchigen Flüssigkeit sich abscheidende und oben auf schwimmende Oel abhebt und über Chlorcalcium trocknet. Liebig und Pelouze haben den Oenanthsäureäther auch aus dem Oenanthsäurehydrat dadurch erzeugt, dass sie letzteres mit der fünffachen Menge festen ätherschwefelsauren Kalis erwärmten und das zusammenschmelzende Gemisch allmälig bis auf 150° C. erhitzten. Die dabei auf der Oberfläche sich abscheidende ölige Flüssigkeit ist ein Gemenge von Oenanthsäureäther und freier Oenanthsäure, woraus letztere, wie oben angegeben, durch kohlensaures Natron ausgezogen wird.

Das reine önanthsaure Aethyloxyd ist ein farbloses, dünnflüssiges, auf Wasser schwimmendes Liquidum von starkem, in der Nähe betäubenden Weingeruch und scharfem unangenehmen Geschmack, in Aether und Alkohol, selbst in wässerigen, leicht löslich, in Wasser unlöslich. Es hat 0,862 specif. Gewicht und siedet zwischen 225° und 230° C. — Durch Kochen mit Kalilauge wird es zerlegt in önanthsaures Kali und Alkohol.

Gegen die obige Formel der Oenanthsäure ist eingewandt worden,

dass es für die Annahme einer fetten und überhaupt einer organischen einbasischen Säure mit 2 At. Sauerstoff an Analogien fehle, und Delffs hat deshalb die Ansicht zu begründen gesucht, dass die Oenanthsäure mit der später zu beschreibenden Pelargonsäure: $HO . C_{18} H_{17} O_3$, identisch sei, deren Zusammensetzung mit der der Oenanthsäure nahe zusammenfällt. Diese Annahme erklärt jedoch nicht das eigenthümliche Verhalten der Oenanthsäure bei der Destillation, nämlich die Bildung einer Säure, welche die Zusammensetzung des Oenanthsäurehydrats hat, minus 1 At. Wasser. Es bedarf nothwendig einer neuen Experimentaluntersuchung, um darüber Gewissheit zu erhalten, ob und in wie weit die Vorstellung von Delffs richtig ist, und ob nicht vielleicht verschiedene fette Säuren in dem Oenanthäther oder in den Oenanthäthern verschiedenen Ursprungs enthalten sind.

Caprylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{16} H_{15} O_3 = HO . (C_{14} H_{15}) C_2 O_2 , O$. Ist 1844 von Lerch zuerst in der Kuhbutter gefunden. Sie ist später auch als ein Bestandtheil des Cocusnussöls von Fehling nachgewiesen, auch ferner im Limburger Käse, im Menschenfett und im Fuselöl des Korn- wie des Reis- und Runkelrübenspiritus. Sie ist in den Fuselölen meist zugleich mit anderen verwandten Säuren theils im freien Zustande enthalten und dann mit kohlensaurem Natron ausziehbar, theils mit Aethyloxyd oder Amyloxyd verbunden. Man findet sie in den zwischen 140° und 300° C. siedenden Rückständen, welche übrig bleiben, nachdem alles Amyloxydhydrat abdestillirt ist. — Sie wird ausserdem neben anderen Producten durch Oxydation der Oelsäure mit Salpetersäure oder durch trockne Destillation derselben erhalten.

Die Caprylsäure ist nach Fehling, welcher sie aus dem Cocusnussöl darstellte, eine farblose, unter + 12° C. fest werdende Flüssigkeit von schwachem, nicht angenehmem Geruch, der beim Erhitzen stärker hervortritt, in Wasser äusserst wenig löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Sie hat 0,911 specif. Gewicht bei 20° C., siedet bei 236° C., doch steigt der Siedepunkt später auf 238° C., zuletzt auf 240° C. Die Dampfdichte ist gleich 5,31 gefunden (berechnet 4,97). Die fette Säure schmilzt bei 14° bis 15° C.; beim langsamen Erkalten scheiden sich in der Flüssigkeit dem Cholesterin ähnliche Blätter aus. — Nach Perrot, welcher die Caprylsäure aus dem Runkelrübenfuselöl, und zwar aus dem nach dem Abdestilliren des Amyloxydhydrats bleibenden Rückstande durch Zerlegung mit Kali, Zersetzung der gebildeten Kalisalze mit Schwefelsäure und fractionirte Destillation der ölartig abgeschiedenen Säuren dargestellt hat, erstarrt sie erst bei — 3° C. und schmilzt dann wieder bei + 5° C. Als Siedepunkt fand er, wie Fehling, 238° C.

Man gewinnt die Caprylsäure am leichtesten und in ziemlicher Menge aus dem Cocusnussöl, wie bereits S. 891 angegeben ist. Die Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes im Wasser, welche bedeutender ist als die der verwandten Säuren und selbst der Pelargonsäure, gewährt ein leichtes Mittel, sie von dem letzteren zu trennen. Man scheidet sie aus dem durch Umkrystallisiren völlig gereinigten Barytsalz durch verdünnte Säure ab, wäscht die obenauf schwimmende, abgehobene Fettschicht mit Wasser und destillirt. Das bei 230° bis 238° C. übergehende Destillat ist reine Caprylsäure.

Wasserfreie Caprylsäure (Caprylsäureanhydrid): $C_{16}H_{15}O_3$. Man erhält dieselbe nach Chiozza durch Uebergiessen von trocken gepulverten caprylsauren Baryt in einem Kolben mit Phosphoroxychlorid im Verhältniss von 6 At. des ersteren und 1 At. des letzteren, wobei die Zersetzung und Bildung der wasserfreien Caprylsäure unter schwacher Wärmeentwickelung nach der S. 617 entwickelten Gleichung erfolgt. Die Mischung verwandelt sich dabei in eine teigige Masse und verbreitet einen eigenthümlichen sehr unangenehmen Geruch, der muthmaasslich von Capryloxylchlorid herrührt, dessen Bildung der der wasserfreien Säure voraufgeht. Aus dieser teigigen Masse zieht man das gebildete Caprylsäureanhydrid mit alkoholfreiem Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge, um etwa aufgelöstes Caprylsäurehydrat zu entfernen, trocknet sie dann über Chlorcalcium, und verdunstet den Aether schliesslich im Wasserbade.

Die hierbei zurückbleibende wasserfreie Caprylsäure ist ein klares, ziemlich leicht bewegliches Oel, leichter als Wasser und fettig anzufühlen. Frisch bereitet besitzt sie einen Ekel erregenden Geruch, welcher einige Aehnlichkeit mit dem des Johannisbrodes hat, und der an Widrigkeit noch bedeutend zunimmt, wenn sie anfängt in Caprylsäurehydrat überzugehen. — Beim Erhitzen verbreitet sie Dämpfe, welche die Schleimhaut des Gaumens angreifen, deren Geruch aber dabei viel aromatischer ist als in der Kälte. — In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gesteht sie zu einer weissen Masse mit schwach krystallinischer Textur. Einige Grade unter 0° wird sie wieder flüssig.

Sie beginnt bei 280° C. zu sieden, doch steigt die Siedetemperatur bis gegen Ende auf 290° C., wobei der Rückstand sich dunkel färbt und sich in empyreumatische Producte zerlegt. Kochendes Wasser verändert die wasserfreie Caprylsäure nicht, man kann sie sogar mit Wasser destilliren, ohne dass der Geruch des Destillats die Gegenwart von Caprylsäurehydrat verräth, aber längere Zeit mit feuchter Luft in Berührung, geht sie zum Theil in Hydrat über. Mit mässig concentrirter Kalilauge verbindet sie sich beim Erhitzen zu caprylsaurem Baryt.

Von den caprylsauren Salzen sind erst wenige untersucht. Sie sind mit Ausnahme der Alkalisalze schwer löslich in Wasser.

Der caprylsaure Baryt: $BaO.C_{16}H_{15}O_3$, krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in feinen weissen fettglänzenden Schuppen; beim freiwilligen Verdampfen an der Luft scheidet er sich in kleinen weissen Körnchen ab. 100 Thle. Wasser von 100° C. lösen 2 Thle. des Salzes, dieselbe Menge Wasser von 10° C. nur 0,79 Thle. In Alkohol und Aether ist es vollkommen unlöslich. Es enthält kein Krystallwasser und verträgt 100° C. ohne sich zu verändern.

Caprylsaures Bleioxyd: $PbO.C_{16}H_{15}O_3$, erhält man durch Fällen einer Auflösung von caprylsaurem Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd als weissen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, der bei 100° C. schmilzt.

Caprylsaures Silberoxyd: $AgO.C_{16}H_{15}O_3$, auf gleiche Weise wie das Bleisalz dargestellt, ist weiss, in Wasser fast unlöslich.

Caprylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{16}H_{15}O_3$, bildet sich leicht, wenn man Caprylsäure in der gleichen Gewichtsmenge Methyloxydhydrat löst und die Lösung mit einem Viertel ihres Gewichtes Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit wird sogleich trübe und alsbald scheidet sich das gebildete caprylsaure Methyloxyd auf der Oberfläche als leichtere Oelschicht ab. Dieselbe wird abgehoben, mit Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. So gereinigt erhält man es als farbloses, stark aromatisch riechendes, jedoch zugleich an Holzgeist erinnerndes Liquidum von 0,882 specif. Gewicht und 5,48 Dampfdichte. Es ist in Wasser kaum löslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar.

Caprylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}H_{15}O_3$. Auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung dargestellt, ist es eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, der Ananas ähnlichem Geruch, von 0,8738 specif. Gewicht bei 15° C., siedet bei 214° C., hat 6,1 Dampfdichte (berechnet 5,937); es ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich.

Caprylsäure-Aldehyd und Caprylsäure-Aceton.

Das Caprylsäure-Aldehyd ist noch nicht bekannt; die Verbindung, welche man früher als solches ansah, ist nach Städeler gar kein Aldehyd, sondern das S. 915 beschriebene Methyl-Caproylaceton.

Als Caprylsäure-Aceton (Caprylon) wird die von Guckelberger beschriebene, durch trockne Destillation des caprylsauren Baryts erhaltene Substanz angesehen, deren verhältnissmässig niedere Siedetemperatur indessen der Annahme wenig günstig ist, dass sie das eigentliche Caprylsäure-Aceton sei. Dieses Caprylon ist ein weisser krystallinischer, dem chinesischen Wachs ähnlich sehender Körper, von schwach wachsartigem Geruch, geschmacklos, leichter als Wasser und darin un-

löslich. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether und in fetten wie in ätherischen Oelen; in heissem Alkohol und Holzgeist ist es in solcher Menge löslich, dass das Ganze nach dem Erkalten zu einer breiartigen Masse gesteht. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in feinen, seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 40° C. und erstarrt bei 38° C. wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. Es siedet bei 178° C. und destillirt unzersetzt über. Da das um 4 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff ärmere Oenanthylsäure-Aceton bei 264° C. siedet, so müsste das eigentliche Caprylsäure-Aceton über 300° C. sieden, von welcher Siedetemperatur die beobachtete, 178° C., sehr differirt. Man möchte glauben, dass obige Zahl unrichtig und dass die Unrichtigkeit durch einen Beobachtungs- oder Druckfehler veranlasst sei.

Guckelberger hat jenes Caprylon auf die Weise dargestellt, dass er eine innige Mischung von 15 Grm. trocknem caprylsauren Baryt und der halben Gewichtsmenge Kalkhydrat in einer Retorte mit flachem Boden über freiem Feuer schnell bis zum schwachen Glühen erhitzte. Die Destillation ist bei der angegebenen Menge von Barytsalz in höchstens einer halben Stunde beendet. Es entwicklen sich während dem schwere weisse Dämpfe, die sich in der abgekühlten Vorlage zu einer gelben ölartigen Flüssigkeit verdichten, welche nach kurzer Zeit zu einer gelben butterartigen Masse gesteht. Durch Pressen zwischen Fliesspapier wird eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit aufgesogen, und es bleibt zuletzt eine weisse krystallinische Masse zurück, die bei 35° C. schmilzt, deren Schmelzpunkt aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol auf 40° C. steigt, und die dann die angegebenen Eigenschaften hat.

Pelargonsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{18} H_{17} O_3 = HO . (C_{16} H_{17}) C_2 O_2, O$. — Sie ist zuerst 1846 von Pless in dem flüchtigen Oel von *Pelargonium roseum* aufgefunden, hernach von Redtenbacher zugleich mit anderen verwandten Säuren durch Oxydation der Oelsäure (s. d.) erhalten und später 1848 von Cahours und Gerhardt aus dem Rautenöl durch Behandlung mit Salpetersäure in grösserer Menge dargestellt.

Die Pelargonsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, in Wasser äusserst wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, von eigenthümlichem, an Buttersäure erinnernden Geruch; die wässerige Lösung röthet Lackmus. Sie wird bei 0° fest, aber etwas schmierig, und schmilzt dann wieder bei etwa 10° C., siedet bei 260° C. und geht unzersetzt über, auch farblos, wenn man sie in einem Strome von Kohlensäure destillirt. An der Luft erhitzt, färbt sie sich gelblich und hinterlässt bei fortgesetzter Destillation einen kohligen Rückstand.

Ihre Darstellung geschieht auf folgende Weise. Das flüchtige Oel, welches man durch Destillation des Krautes von *Pelargonium roseum* mit Wasser erhält, und welches ein Gemenge ist von Pelargonsäure und

einem indifferenten Oel, wird mit kaustischem Baryt so lange gekocht, bis das indifferente Oel verflüchtigt ist, die Lösung alsdann zur Trockne gebracht, und aus dem Rückstand der pelargonsaure Baryt durch kochenden Alkohol ausgezogen. Aus diesem Salze wird dann die Pelargonsäure durch Salz ölartig rein ausgeschieden.

Am leichtesten und in reichlicherer Menge gewinnt man die Pelargonsäure aus dem Rautenöl, dem ätherischen Oele, welches man durch Destillation der frischen Gartenraute (*Ruta graveolens*) mit Wasser erhält, und welches fast ganz aus Caprinsäure-Aldehyd (s. d.), $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{19}\\H\end{matrix}\right\} C_2 O_2$, besteht. Ein Theil desselben wird mit einer Mischung von 1 Thl. käuflicher Salpetersäure und dem gleichen Volumen Wasser in einer Retorte gelinde erhitzt, wobei anfangs eine sehr lebhafte Reaction erfolgt, die auch nach der Entfernung der Kohlen noch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde fortdauert. Wenn die Einwirkung nachlässt, wird aufs Neue erhitzt, und die Flüssigkeit zuletzt bis zum Kochen gebracht. Das Ueberdestillirte giesst man von Zeit zu Zeit in die Retorte zurück. Wenn sich keine oder nur noch wenig rothe Dämpfe zeigen, wird die auf der Säure schwimmende Oelschicht abgenommen, mit Wasser geschüttelt, und dann mit Kalilauge übergossen, welche die gebildete Pelargonsäure aufnimmt, und ein anderes indifferentes Oel von sehr scharfem Geruch ungelöst lässt. Die davon getrennte wässerige Lösung des Kalisalzes wird alsdann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die dadurch abgeschiedene und auf der Flüssigkeit schwimmende ölige Pelargonsäure ist noch mit einer harzartigen Substanz vermengt, von welcher man sie durch Destillation reinigt. Die destillirte Säure wird mit Aetzbaryt gesättigt, das gebildete feste Salz mit kaltem Wasser abgewaschen, um den überschüssigen Baryt zu entfernen, und dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes scheidet man die reine Pelargonsäure wieder mit verdünnter Schwefelsäure ab.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt energisch auf die Pelargonsäure ein, und erzeugt damit Phosphoroxychlorid und Pelargoxylchlorid (s. d.) — Erhitzt man eine Mischung von 1 Thl. Pelargonsäure und 5 Thln. Kali-Kalk bis beinahe zum Rothglühen, so entsteht kohlensaures Kali und ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, nämlich Aethylen und dessen Homologe, von denen die mit niederem Atomgewicht gasförmig entweichen, die von höherem Atomgewicht als bernsteingelbe klare Flüssigkeit überdestilliren. Unter diesen ist das Caprylen: $C_{16}H_{16}$, mit 110° C. Siedetemperatur bestimmt nachgewiesen (Cahours).

Wasserfreie Pelargonsäure (Pelargonsäureanhydrid): $C_{18}H_{17}O_3$. — Man erhält sie theils durch Einwirkung von Pelargoxylchlorid auf pelargonsaures Natron, theils durch Uebergiessen von pelargonsaurem Baryt mit Phosphoroxychlorid, wobei man weiter genau so verfährt, wie S. 920 beim Caprylsäureanhydrid angegeben ist. Die nach dem Ver-

dunsten der ätherischen Lösung zurückbleibende wasserfreie Pelargonsäure ist ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel von schwachem Geruch, der an ranzige Butter erinnert. Trägt man davon in siedendes Wasser ein, so ertheilt sie den Dämpfen desselben einen aromatischen schwach weinartigen Geruch. Für sich allein erhitzt, verbreitet es stechende Dämpfe, welche nach verbranntem Fett riechen. — Bei 0° C. gesteht sie zu einer Masse feiner Nadeln, die bei 5° C. wieder schmilzt. Sie wird durch Wasser sehr langsam und durch wässerige Alkalien noch schwieriger als das Caprylsäureanhydrid in das Hydrat umgewandelt.

Pelargonsaure Salze. — Sie sind denen der Caprylsäure sehr ähnlich, doch unterscheiden sich das Baryt- und Kalksalz wesentlich dadurch von den entsprechenden caprylsauren Verbindungen, dass sie sich in heissem Alkohol leicht lösen. Die Alkalisalze sind im Wasser löslich und krystallisirbar.

Pelargonsaures Ammoniumoxyd. Wird Ammoniakflüssigkeit mit Pelargonsäure versetzt, und die Mischung gelinde erwärmt, so entsteht eine gallertartige, durchsichtige Masse, ähnlich dem Kieselsäurehydrat. In der Wärme und auf Zusatz von mehr Wasser löst sich diese auf und es entsteht eine milchartige, dem Seifenwasser zu vergleichende Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer Gallerte gesteht. Diese Gallerte, das pelargonsaure Ammoniumoxyd, ist in Alkohol löslich.

Pelargonsaures Barynmoxyd: $BaO . C_{18}H_{17}O_3$. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits oben beschrieben. Es krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in perlmutterglänzenden weissen Blättchen. Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht in siedendem Wasser und Alkohol löslich.

Pelargonsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{18}H_{17}O_3 + 2HO$ (bei 100° C.), scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd als grünlich blauer Niederschlag ab, der in kochendem Alkohol löslich ist.

Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung setzen sich, wenn der grösste Theil des Alkohols ausgetrieben ist, ölartige grün gefärbte Tropfen ab, die beim Erkalten fest werden. Löst man dieses pelargonsaure Kupferoxyd wieder in kochendem Alkohol auf, so scheidet es sich beim Erkalten in krystallinischen, grünlich blauen Körnern ab, die, bei 100° C. getrocknet, noch 2 At Krystallwasser zurückhalten.

Pelargonsaures Silberoxyd: $AgO . C_{18}H_{17}O_3$, fällt beim Vermischen der kochenden wässerigen Lösung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als käsiger, weisser Niederschlag zu Boden, der auch in heissem Wasser sehr wenig löslich ist.

Pelargonsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{18}H_{17}O_3$, entsteht urch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Pelar-onsäure, und scheidet sich dabei auf der Oberfläche der sauren Flüssig-eit als gelbes Oel ab. Man nimmt dasselbe ab, schüttelt es mit einer ösung von kohlensaurem Natron, dann mit reinem Wasser, trocknet ber Chlorcalcium und destillirt. So gereinigt stellt es ein farbloses Oel ır von 0,86 specif. Gewicht; es siedet bei 216° bis 218° C., und wird urch Kochen mit concentrirter Kalilauge in Alkohol und pelargonsaures ali zerlegt. — Das pelargonsaure Aethyloxyd besitzt, besonders wenn ı mit viel Alkohol verdünnt ist, einen angenehmen Obstgeruch, der rosse Aehnlichkeit mit dem der Quitten hat. Durch Aetherificirung es Rohproductes, welches man auf die oben beschriebene Weise durch Be-andlung von Rautenöl mit Salpetersäure erhält, gewinnt man ein unrei-es pelargonsaures Aethyloxyd, welches in England dazu verwandt wird, em Kartoffelbrantwein den Geruch des Whiskys zu ertheilen.

Das pelargonsaure Aethyloxyd hat im Geruch grosse Aehnlichkeit iit dem S. 918 beschriebenen Oenanthäther; beide sind von Dellfs als lentisch betrachtet.

Stickoxyd-Pelargonsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{18}H_{17}O_3,N_2O_4$. — Diese durch ihre usammensetzung und durch die Schwerlöslichkeit ihrer Salze merkwür-ige Säure hat Chiozza (Annalen der Chemie Bd. 85, S. 225) fast genau nter denselben Bedingungen gewonnen, unter welchen, wie vorhin be-chrieben, die Pelargonsäure aus dem Rautenöl entsteht. Derselbe hat das autenöl mit dem gleichen Gewicht käuflicher Salpetersäure, die mit em gleichen Volumen Wasser verdünnt war, versetzt, und hernach drei is vier Stunden lang gekocht. Die auf der Säure schwimmende Oel-chicht hat er weiter mit Wasser gewaschen und mit concentrirter Kali-uge übergossen wodurch unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine rupdicke, stark gefärbte Emulsion entstand, in welcher ein krystallini-cher Niederschlag suspendirt war, dessen Menge sich auf Zusatz von ehr Wasser vergrösserte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält elargonsaures Kali, welches die Hauptmenge des Products ausmacht. er auf dem Filter bleibende Niederschlag besteht aus dem Kalisalze ner eigenthümlichen Säure, welches Chiozza durch Waschen mit Aether ır Entfernung eines noch beigemischten indifferenten Oeles und dann urch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhielt.

Wie es scheint, ist die Bildung dieses Salzes neben dem pelargon-uren Kali bedingt durch die Behandlung des rohen Oxydationsproduc-s des Rautenöls mit concentrirter Kalilauge; es bleibt zu versuchen, b reine Pelargonsäure, die mit Stickoxydgas gesättigt ist, durch gleiche ehandlung mit concentrirter Kalilauge die nämliche Verbindung er-ugt.

Die Säure selbst, welche ich, in Ermangelung eines passenden Namens und so lange ihre rationelle Zusammensetzung noch unbekannt ist, Stickoxyd-Pelargonsäure nennen will, da sie die Elemente des Pelargonsäurehydrats + 2 At. Stickoxyd enthält, gewinnt man aus jenem Kalisalze leicht durch Zersetzung seiner heissen wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Sie scheidet sich dabei auf dem Boden des Gefässes als schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel ab. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen im Wasserbade erhält man sie vollkommen rein. (Man kann sie nicht über Chlorcalcium trocknen, da sie von diesem Salz etwas auflöst.) — Sie besitzt einen schwachen, dem der Pelargonsäure nicht entfernt ähnlichen Geruch. Auf Leinwand erzeugt sie einen gelben Fleck und auf Papier einen Fettfleck, welcher beim Erwärmen verschwindet. Beim Erhitzen einer kleinen Menge in einer Glasröhre über der Spirituslampe, wird sie bei einer bestimmten Temperatur zersetzt, wobei auf einmal eine reichliche Menge von Stickoxyd entweicht.

Das Stickoxyd-pelargonsaure Kali, dessen Darstellung oben beschrieben ist, krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in prächtig glänzenden, quadratischen Tafeln von schön gelber Farbe. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, aber leicht löslich in den heissen Flüssigkeiten. Beim raschen Erhitzen brennt es ab, wie ein Gemenge von Salpeter und Kohle und hinterlässt kohlensaures Kali. — Das Natronsalz krystallisirt in schönen gelben Blättchen, und ist dem Kalisalze überhaupt sehr ähnlich. — Das ebenfalls in kaltem Wasser schwer lösliche Ammoniumoxydsalz schiesst aus der heissen Lösung beim Erkalten in sehr glänzenden, länglichen Blättchen an. Es ist so schwer löslich, dass ein mit der Säure getränktes Papier sich gelb färbt und undurchsichtig wird, wenn man es in eine selbst mit dem tausendfachen Volumen Wasser verdünnte Ammoniakflüssigkeit taucht.

Das Barytsalz: $BaO . C_{18}H_{17}O_3, N_2O_4$, fällt beim Vermischen der heissen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum als gelbes sehr leichtes Pulver nieder.

Das Silbersalz: $AgO . C_{18}H_{17}O_3, N_2O_4$, gleicht der vorigen Verbindung und wird wie diese erhalten. Beim Erhitzen entzündet es sich und brennt mit grünlicher Flamme unter Hinterlassung von reinem Silber.

Pelargoxylchlorid.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{17}O_2Cl = (C_{16}H_{17})C_2O_2, Cl$. — Diese Verbindung entsteht nach Cahours beim Vermischen äquivalenter Mengen von Fünffach-Chlorphosphor und Pelargonsäurehydrat in einer Retorte. Es beginnt sogleich eine heftige Reaction, in Folge deren Salzsäuredämpfe in Menge entweichen und ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Pelargoxylchlorid in die Vorlage überdestillirt, was man durch Er-

hitzen unterstützt. Das farblose Destillat wird aufs Neue der Destillation unterworfen, und das, was bei einigermaassen constanter Temperatur von 220° C. übergeht, gesondert aufgefangen.

Dieses Product ist Pelargoxylchlorid, ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum von durchdringendem Geruch. Es siedet bei 220° C., ist schwerer als Wasser, und wird davon in Salzsäure und Pelargonsäurehydrat zersetzt. In Berührung mit Alkohol entsteht unter Wärmeentwickelung pelargonsaures Aethyloxyd.

Pelargon.

Unter diesem Namen hat Cahours eine krystallinische Substanz beschrieben, welche er durch trockne Destillation von pelargonsaurem Baryt erhielt. Mit Hinterlassung von kohlensaurem Baryt geht dabei ein bräunliches, beim Erkalten erstarrendes Oel in die Vorlage über. Das Product wird zwischen Fliesspapier gepresst, und die rückständige feste Masse in Aether gelöst. Aus dieser ätherischen Lösung setzt sich dann beim freiwilligen Verdunsten das Pelargon in grossen krystallinischen Blättern ab.

Cahours fand das Pelargon nach der Formel $C_{34}H_{34}O_2$ zusammengesetzt. Diese Zusammensetzung und seine Bildungsweise sprechen dafür, dass es das Pelargonsäure-Aceton: $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}C_2O_2$, sei, doch reichen, wie das Caprylon und andere Acetone zeigen, diese Thatsachen allein nicht hin, um die rationelle Zusammensetzung der Verbindung festzustellen. Vor Allem müssen zuvor die Eigenschaften des Pelargons (Schmelzpunkt, Siedepunkt) genauer bekannt sein, um über seine chemische Constitution ein Urtheil aussprechen zu können.

Caprinsäure.

Rufinsäure. — Von Chevreul in der Kuhbutter entdeckt, von Lerch zuerst rein dargestellt. Sie ist ferner von Görgey im Cocusnussöl, von Rowney und von Fehling in verschiedenen Fuselölen gefunden, von Gottlieb neben anderen Producten durch Destillation der Oelsäure, von Redtenbacher bei der Destillation von Choloidinsäure, wie auch durch Oxydation der Oelsäure mit Salpetersäure erhalten, und endlich von Cahours und Gerhardt durch Oxydation von Rautenöl dargestellt.

Zusammensetzung: $HO.C_{20}H_{19}O_3 = HO.(C_{18}H_{19})C_2O_2,O$ — Die Caprinsäure ist eine feste weisse krystallinische Substanz von schwachem Bockgeruch, der besonders beim Erwärmen deutlich hervortritt, leichter als Wasser und darin bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich. Kochendes Wasser nimmt etwas davon auf, und setzt beim Erkalten das

Gelöste in sehr zarten, stark glänzenden Krystallflittern fast vollständig wieder ab. Alkohol und Aether lösen sie in jedem Verhältnisse. Aus der alkoholischen Lösung fällt sie auf Zusatz von Wasser in nadelförmigen Krystallen nieder. — Sie löst sich auch in heisser starker Salzsäure und Salpetersäure und wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Sie schmilzt nach Görgey bei 30° R., nach Rowney bei 27° C.; beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sie sich nur in geringer Menge.

Zur Darstellung der Caprinsäure ist muthmaasslich das Rautenöl am besten geeignet, doch liegen in dieser Richtung angestellte specielle Versuche noch nicht vor. Gerhardt fand bereits, dass bei der S. 923 beschriebenen Oxydation des Rautenöls mit Salpetersäure neben Pelargonsäure auch Caprinsäure in kleiner Menge gebildet wird. Da das Rautenöl das Aldehyd der Caprinsäure ist, so steht zu erwarten, dass es durch einen ähnlichen Oxydationsprocess vollständig in Caprinsäure sich verwandeln lässt, durch welchen andere Aldehyde so leicht in die zugehörigen Säuren übergehen, z. B. durch Kochen mit einer verdünnteren Salpetersäure.

Nach Rowney erhält man die Caprinsäure leicht rein und in reichlicher Menge aus dem Fuselöl des (schottischen) Kornbranntweins, nach Johnson auch aus dem Kartoffelfuselöl, und zwar ist dieselbe, wie es scheint, an Amyloxyd gebunden, in dem dunkelbraunen, schwer flüchtigen Oel enthalten, welches zurückbleibt, nachdem bei 132° C. das Amyloxydhydrat abdestillirt ist. Dieser Rückstand besitzt einen unangenehmen Geruch, ist in Wasser und kohlensaurem Kali unlöslich, löst sich aber durch Kochen mit concentrirter Kalilauge unter Ausgabe von Amyloxydhydrat, welches sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Die alkalische Flüssigkeit enthält caprinsaures Kali; durch Zusatz von Salzsäure zu der erkalteten Lösung wird die Caprinsäure frei und scheidet sich auf der Oberfläche als dunkle ölige Masse ab. Dieselbe wird abgehoben mit kaltem Wasser gewaschen, und in sehr verdünntem Ammoniak gelöst. Aus der Lösung dieses caprinsauren Ammoniaks fällt beim Vermischen mit Chlorbaryum das schwer lösliche Barytsalz nieder. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann in kochendem Wasser gelöst. Die heiss filtrirte Lösung setzt den caprinsauren Baryt beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man ihn fast ganz farblos. Um hieraus die reine Säure zu gewinnen, zerlegt man das Salz durch Kochen mit kohlensaurem Natron, und versetzt die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung des Natronsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch die Caprinsäure fast farblos und in fester Form abgeschieden wird. Zur völligen Reinigung löst man sie in Alkohol, und versetzt die alkoholische Lösung mit viel Wasser; die Mischung wird trübe, und nach mehrstündigem Stehen krystallisirt die Caprinsäure aus.

Caprinsaure Salze. Sie sind denen der Pelargonsäure sehr ähn-
ch und meist in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Das **Natron-
alz** ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und nicht kry-
allisirt erhalten. Wird die wässerige Lösung zur Trockne verdampft,
hinterbleibt eine hornige, an der Oberfläche zum Theil krystallinische
lasse. Es löst sich in heissem absolutem Alkohol, welche Lösung nach
em Erkalten eine opalisirende Masse darstellt.

Caprinsaurer Baryt: $BaO \cdot C_{20}H_{19}O_3$. Seine Darstellung ist zu-
or angegeben. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Was-
er wie auch in kochendem Alkohol löslich, und scheidet sich aus diesen
ösungsmitteln beim Erkalten in nadelförmigen oder grösseren prismati-
chen Krystallen aus. Besonders aus der alkoholischen Lösung erhält
ıan die Krystalle oft von ansehnlicher Grösse. Das getrocknete Salz
chwimmt auf Wasser, ohne davon befeuchtet zu werden, und löst sich
uch in siedendem Wasser wegen mangelnder Berührung nur äusserst
ıngsam. Wenn man es indess zuvor mit Alkohol befeuchtet, so erfolgt
achher die Auflösung in heissem Wasser ziemlich leicht. Das bei 100°C.
etrocknete Salz ist wasserfrei.

Caprinsaurer Kalk: $CaO \cdot C_{20}H_{19}O_3$, fällt beim Vermischen einer
ösung der Caprinsäure in Ammoniak mit Chlorcalcium als voluminöser
iederschlag zu Boden. Er löst sich in kochendem Wasser, jedoch
chwieriger als das Barytsalz, und setzt sich daraus beim Erkalten in sehr
chönen, glänzenden Krystallblättchen ab (Gottlieb). Nach Rowney
st der caprinsaure Kalk in siedendem Wasser und Alkohol leichter lös-
ich als die Barytverbindung.

Caprinsaure Magnesia: $MgO \cdot C_{20}H_{19}O_3$ (bei 100° C.), ist dem
Kalksalz sehr ähnlich, in kaltem Wasser ebenfalls schwer löslich.

Das **Bleisalz** ist unlöslich in Wasser, und fällt durch Vermischen
ler Lösung des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisses amor-
phes Pulver nieder. Siedender Alkohol nimmt ein wenig davon auf, und
setzt das Gelöste beim Erkalten in abgerundeten Körnern wieder ab. —
Das **Kupfersalz** ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber leicht löslich
in Ammoniak.

Caprinsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{20}H_{19}O_3$, fällt beim Ver-
mischen einer schwach ammoniakalischen Lösung der Caprinsäure mit
salpetersaurem Silberoxyd nieder. Es wird von kochendem Wasser nur
wenig gelöst, und setzt sich daraus beim Erkalten in nadelförmigen Kry-
stallen ab. Kochender Alkohol nimmt mehr davon auf, aber die Lösung,
wie die daraus abgesetzten Krystalle, sind dunkel gefärbt. Feucht dem
Tageslichte dargeboten, schwärzt es sich sehr schnell; die trockne Ver-
bindung hält sich am Licht unverändert.

Caprinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{20}H_{19}O_3$, entsteht, wenn
man eine Lösung der Caprinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas

sättigt und hernach mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dann als ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche ab. Davon abgehoben, mit kaltem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, stellt es eine farblose, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit dar von 0,862 specif. Gewicht (Rowney). Ueber ihren Siedepunkt und Geruch ist nichts angegeben.

Pelargylaldehyd; Caprinsäurealdehyd.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{20}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{19}\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$. — Durch Destillation der frischen Gartenraute (*Ruta graveolens*) mit Wasser wird ein ätherisches, grünlich gelbes, etwas dickflüssiges Oel erhalten, von starkem unangenehmem Geruch, bitterlich scharfem, gewürzhaftem Geschmack und 0,837 specif. Gewicht bei 18° C. Dieses Oel, das Rautenöl, besteht der Hauptsache nach aus Caprinsäurealdehyd und enthält ausserdem noch eine geringe Menge eines leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffs, von dem das Caprinsäurealdehyd durch fractionirte Destillation sich leicht trennen lässt. — Das über Chlorcalcium getrocknete rohe Rautenöl beginnt bei 218° C. zu sieden, die Siedetemperatur steigt jedoch bald auf 236° C., wo sie fast stationär bleibt. Das bei dieser Temperatur übergegangene und gesondert aufgefangene Destillat siedet bei der Rectification constant bei 233° C. (Gerhardt), nach Cahours zwischen 228° und 230° C.

Dieses Caprinsäurealdehyd ist ein farbloses, widrig riechendes Oel von 0,83 specif. Gewicht, wird bei — 1° bis — 2° C. fest, weisse, glänzende, durchsichtige Krystallschuppen bildend. Es siedet, wie erwähnt, bei etwa 230° C.; seine Dampfdichte beträgt 5,83 (Cahours). Es ist isomer mit dem festen Theile des Pfeffermünzöls, dem Pfeffermünzstearopten.

Durch Salpetersäure wird das Caprinsäurealdehyd leicht oxydirt und zunächst wahrscheinlich in Caprinsäure übergeführt, die dann bei andauernder Einwirkung und bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure sogleich eine weitere Zersetzung erfährt, wodurch Pelargonsäure (s. d. S. 923), Caprylsäure, Oenanthylsäure und noch andere Säuren kohlenstoffärmerer Radicale daraus hervorgehen. Nach Wagner bildet sich neben den letzteren auch zugleich Sebacylsäure: $2HO . C_{20}H_{16}$... Dieser Oxydationsprocess ist ganz gleich demjenigen, durch welchen die Buttersäure in Bernsteinsäure übergeführt wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Caprinsäurealdehyd mit rothbrauner Farbe, lässt es aber auf Zusatz von Wasser unverändert und ungefärbt niederfallen.

Wird eine alkoholische Lösung jenes Aldehyds mit Salzsäuregas gesättigt, darauf das entstandene braune, rauchende Liquidum zur Entfernung der flüchtigeren Producte in einer Retorte erhitzt und der Rückstand mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, von der Zusam-

mensetzung des Caprinsäurealdehyds, welches aber mit diesem nicht identisch ist. Dasselbe besitzt einen feinen Obstgeruch, wird nach einiger Zeit fest und krystallinisch, siedet bei 230° bis 235° C., löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung und verbindet sich damit zu einer sogenannten gepaarten Schwefelsäure, die mit Baryt ein lösliches Salz liefert. Die erstarrte Substanz schmilzt wieder bei 13° C. Die chemische Natur dieser Verbindung bleibt noch zu ermitteln.

Trocknes Chlorgas wird in Menge von dem Caprinsäurealdehyd absorbirt unter Entbindung von Salzsäure, wobei sich das Oel stark verdickt.

Salpetersaures Silberoxyd wirkt auf das Caprinsäurealdehyd selbst beim Kochen kaum ein, dagegen erfolgt beim Erwärmen von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak mit jenem Aldehyd eine Reduction des Silbers, wobei die Oberfläche des Oels wie auch die Gefässwände sich mit einem Metallspiegel bedecken.

Leitet man den Dampf des Caprinsäurealdehyds über schmelzendes Chlorzink, so erfolgt Zersetzung und Bildung eines noch nicht untersuchten Kohlenwasserstoffs. — Eine Mischung von Kalikalk mit Caprinsäurealdehyd, welche beide sich, wie es scheint, chemisch verbinden, kann weit über den Siedepunkt des letzteren, z. B. bis auf 320° C. erhitzt werden, ohne dass eine bemerkbare Gasentwickelung, überhaupt Zersetzung erfolgt. Aus dem gelblichen Rückstande scheidet Salzsäure unverändertes Caprinsäurealdehyd gemengt mit einer harzartigen Substanz ab.

Wie die anderen Aldehyde verbindet sich auch das Aldehyd der Caprinsäure mit Ammoniak, wenn man dieses Gas in die alkoholische Lösung desselben leitet und die Flüssigkeit stark erkältet. Bei niederer Temperatur scheidet sich die Verbindung als weisse krystallinische Masse aus, die bei etwa 0° C. schmilzt, und dann wieder in ihre Bestandtheile zerfällt (Wagner). — Leitet man in die alkoholische Lösung dieses Caprinsäurealdehyd-Ammoniaks unter Abkühlung einen Strom von schwefliger Säure, und lässt die Flüssigkeit einige Tage bei strenger Winterkälte stehen, so scheiden sich daraus weisse glänzende Blättchen ab, die nach dem Abfiltriren und Auspressen zwischen Fliesspapier als voluminöse, fettglänzende Masse erscheinen. Diese Substanz ist wahrscheinlich schwefligsaures Caprinsäurealdehyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix} C_{18}H_{19} \\ H_4\ N \end{matrix}\right\} C_2O_2 \,.\, S_2O_4$. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in siedendem Alkohol; durch Kochen mit Kalilauge wird sie zerlegt, wobei Ammoniak und Caprinsäurealdehyd sich verflüchtigen. Verdünnte Schwefelsäure entbindet daraus beim Erwärmen schweflige Säure unter Abscheidung des Aldehyds. Beim gelinden Erhitzen zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen.

Das Caprinsäurealdehyd vereinigt sich direct mit den sauren schwefligsauren Alkalien, wenn man die concentrirten wässerigen Lösungen der-

selben mit dem rohen Rautenöl schüttelt und das Ganze einige Zeit stehen lässt, zu krystallinischen Verbindungen (Bertagnini).

Schwefligsaures Caprinsäurealdehyd-Ammoniumoxyd: $H_4NO, C_{20}H_{20}O_2 . 2S_2O_4 + 3HO$. Schüttelt man Rautenöl mit einer concentrirten wässerigen Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd, so bildet sich zuerst eine Art Emulsion, und dann scheidet sich eine butterartige Masse ab, welche allmälig ganz fest wird, und nach dem Trocknen wachsartig aussieht. Die Verbindung löst sich in warmem gewöhnlichem Alkohol auf, und setzt sich daraus beim Erkalten in schönen zusammengewachsenen, durchsichtigen und stark glänzenden Schuppen ab. — Man erhält dieselbe auch dadurch, dass man in die alkoholische Lösung des Rautenöls erst Ammoniak und hernach schweflige Säure leitet; sie scheidet sich dann unmittelbar oder nach einigen Stunden, je nach der Concentration der Lösung, in durchsichtigen Krystallblättchen aus.

Dieses Salz fühlt sich fettig an, riecht etwas nach Rautenöl, ist in warmem Alkohol unverändert löslich. Es löst sich auch in kaltem Wasser, erfährt jedoch in dieser Lösung bald eine Zersetzung unter Abscheidung von Caprinsäurealdehyd.

Schwefligsaures Caprinsäurealdehyd-Kali. Schüttelt man Rautenöl mit einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, so bemerkt man im ersten Augenblicke keine Veränderung. Erst nach mehrstündiger Einwirkung bildet sich eine krystallinische Masse, die sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol löst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich die Verbindung in Schuppen aus.

Schwefligsaures Caprinsäurealdehyd-Natron. Rautenöl wird in Berührung mit zweifach schwefligsaurem Natron zu einer butterartigen Masse, welche mit der Zeit krystallinisch wird. Die ausgepresste und getrocknete Verbindung besteht aus glänzenden Krystallschuppen, welche sich fettig anfühlen, nach Rautenöl schmecken und nach Obst riechen. Ihre Lösung in kochendem Alkohol wird beim Erkalten zu einer Gallerte, die sich innerhalb 24 Stunden in zarte, zu kugelförmigen Krystallmassen concentrisch vereinigte Blättchen verwandelt.

Das Aceton der Caprinsäure ist noch nicht dargestellt. Auch ist die in der Reihe der fetten Säuren auf die Caprinsäure folgende Verbindung: $HO . (C_{20}H_{21}) C_2O_2, O$, nebst dem zugehörenden Aldehyd und Aceton noch unbekannt.

Laurinsäure.

Laurostearinsäure; Pichurimtalgsäure. Von Marsson in den Früchten von *Laurus nobilis* entdeckt, dann von Sthamer in den Pichurimbohnen, von Görgey in dem Cocusnussöle, und von Heintz in dem Wallrath gefunden.

Zusammensetzung: $HO . C_{24} H_{23} O_3 = HO . (C_{22} H_{23}) C_2 O_2, O$. — Sie ist eine feste, fast durchscheinende, schuppig krystallinische, bei 43,6° C. (Heintz) schmelzende Substanz von 0,883 specif. Gewicht bei 20° C., leicht löslich in starkem Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt stark sauer. Aus schwachem heissen Alkohol krystallisirt sie beim Erkalten in büschelförmig vereinigten, schneeweissen, seideglänzenden Nadeln. Lässt man nach Görgey ihre Lösung in gewöhnlichem Alkohol freiwillig so weit verdunsten, dass sich am Rande des Gefässes eine feste Kruste bildet, und erkältet dann dieselbe auf 0° C., so erhält man sie in haselnussgrossen Drusen abgeschieden, die aus kleinen spiessigen Krystallen bestehen.

Die Laurinsäure ist in den Lorbeeren und Pichurimbohnen als laurinsaures Lipyloxyd (Laurostearin) enthalten, dessen Reindarstellung und Eigenschaften sich weiter unten beschrieben finden. Dasselbe wird durch Kochen mit starker Kalilauge in Glycerin und laurinsaures Kali umgewandelt, wie man sagt, verseift. Die klare, freies Kali enthaltende Lösung wird noch heiss mit Kochsalz versetzt, wodurch jene Kaliseife, das laurinsaure Kali, sich in die entsprechende Natronseife verwandelt. Dieses laurinsaure Natron ist in der wässerigen gesättigten Salzlösung unlöslich, und scheidet sich beim Erkalten auf der Oberfläche derselben als weisse, harte, brüchige Masse ab. Man nimmt es ab, löst in kochendem Wasser, und versetzt die heisse Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, bis sie vollkommen sauer reagirt. Die dadurch frei gemachte Laurinsäure sammelt sich auf der Flüssigkeit als farbloses, beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrendes Oel an. Durch wiederholtes Schmelzen mit destillirtem Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem schwachen Alkohol gereinigt, besitzt es die oben angegebenen Eigenschaften.

Nach Görgey (Annalen der Chemie Bd. 66, S. 290 ff.) bildet die Laurinsäure, wahrscheinlich an Lipyloxyd gebunden, den Hauptbestandtheil des Cocosnussöls. Wird dasselbe, wie Seite 891 angegeben, mit Natronlauge verseift und die Seifenlösung hernach mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so geht mit den flüchtigen fetten Säuren von niederem Atomgewicht stets auch Laurinsäure über, welche als Fettschicht sich auf dem sauren Destillat absetzt. Der grösste Theil bleibt gemengt mit Caprinsäure, Pelargonsäure und Caprylsäure, und, wie es scheint, auch mit etwas Myristinsäure und Palmitinsäure in der Retorte zurück. Um aus dieser Fettmasse die Laurinsäure zu isoliren und von den übrigen Säuren zu trennen, hat Görgey die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Barytsalze im Wasser benutzt. Man löst die in der Retorte zurückbleibende, auf der erkalteten sauren Salzlösung schwimmende Fettschicht in Ammoniak, und setzt der warmen Auflösung dieser Ammoniaksalze so lange Chlorbaryum hinzu, als noch ein weisser käsiger Niederschlag entsteht; den Niederschlag, durch Filtration getrennt, kocht man sogleich eine halbe Stunde lang mit viel Wasser, filtrirt kochend heiss in

ein grosses Glasgefäss und lässt erkalten. Ueber das verschiedene Verhalten des laurinsauren und caprinsauren Baryts beim Abkühlen ihrer kochend heissen wässerigen Lösungen führt Görgey Folgendes an: Bei Gegenwart von laurinsaurem Baryt trübt sich die Flüssigkeit schon während des Abfliessens vom Trichter, und es bilden sich nach und nach schneeweisse, zarte sehr voluminöse Flocken, welche theils in der Flüssigkeit schweben, theils an den Wänden des Glases lose haften. Der caprinsaure Baryt dagegen setzt sich aus der kochend heiss filtrirten wässerigen Lösung nicht schon während des Filtrirens, sondern erst nach einiger Zeit, wenn die Flüssigkeit etwas mehr abgekühlt ist, als feines weisses Pulver langsam ab.

Hat man, wie im vorligenden Falle, beide Salze gemengt, so sieht man die heisse Lösung zweimal krystallisiren, nämlich zuerst krystallisirt laurinsaurer Baryt in jenen zarten, voluminösen Flocken, und die noch heisse Flüssigkeit, in welcher sie schweben, erscheint klar; später trübt sich diese wieder und scheidet caprinsauren Baryt aus. Die Flüssigkeit wird nun in dem Stadium, wo sich der laurinsaure Baryt abgeschieden hat, und ehe die zweite Krystallisation von caprinsaurem Baryt beginnt, rasch filtrirt. Das auf dem Filter bleibende Salz, welches immer noch caprinsauren Baryt beigemengt enthält, und von dem man durch viele gleiche Operationen eine grössere Menge sich verschafft, wird abermals in kochendem Wasser gelöst und durch fractionirte Krystallisationen mehr und mehr gereinigt, bis man zuletzt reinen laurinsauren Baryt hat, worüber man sich durch die Analyse vergewissert. Diese Operationen sind sehr zeitraubend, und verweise ich hinsichtlich der Details auf die oben citirte Abhandlung Görgey's. — Aus dem Barytsalz lässt sich die reine Laurinsäure mittelst Salzsäure oder Weinsäure leicht abscheiden.

Unter dem Namen Hordeinsäure hat Beckmann (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 66, S. 52) eine fette Säure beschrieben, welche mit der Laurinsäure gleiche Zusammensetzung, aber einen viel höheren Schmelzpunkt (60° C.) hat. Ob diese Hordeinsäure wirklich verschieden ist von der Laurinsäure, bleibt künftigen Untersuchungen zu entscheiden vorbehalten. — Man erhält sie in geringer Menge durch Destillation von getrockneter Gerste mit verdünnter Schwefelsäure. Destillirt man 4 Pfund getrockneter Gerste mit 6 Pfund Schwefelsäure, die vorher mit 4 Pfund Wasser verdünnt war, so sieht man gleich zu Anfang auf dem klaren oder nur wenig getrübten wässerigen Destillat schneeweisse, glänzende, fett anzufühlende Flitterchen schwimmen, wovon sich ein Theil auch in dem kälteren Theile des Retortenhalses verdichtet und deren Menge später zunimmt. Diese durch Filtration getrennte Fettsubstanz bildet unregelmässige Blättchen von krystallinischer Structur und ist jene Hordeinsäure.

Laurinsaures Natron: $NaO \cdot C_{24}H_{23}O_3$. Kocht man eine concentrirte wässerige Auflösung von kohlensaurem Natron im Ueberschuss mit Laurinsäure, so wird die Kohlensäure unter Aufbrausen ausgetrieben.

nd man erhält eine klare Auflösung, die man im Wasserbade zur staubigen Trockne abdampft. Aus der zurückbleibenden fein gepulverten, ockneu Masse zieht kochender absoluter Alkohol das laurinsaure Naon aus. Die heisse Lösung gesteht beim Erkalten zu einer weissen ndurchsichtigen Gallerte, und hinterlässt das Salz beim Abdampfen im Vasserbade als weisses Pulver, welches sich in Alkohol und Wasser leicht ist, aber daraus nicht krystallisirt erhalten werden kann.

Laurinsaurer Baryt: $BaO \cdot C_{24}H_{23}O_3$. Die Darstellung dieses alzes ist bereits S. 933 beschrieben. Es ist ein feines, weisses, perlmutterglänzendes, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver, elches sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen zersetzt. Es ist in Waser und Alkohol sehr schwer löslich, es bedarf zur Lösung 10864 Thle. Vasser von 17,5° C. und 1982 Thle. von 100° C.; ferner 1468 Thle. ewöhnlichen Brennspiritus von 15,5° C. und 211 Thle. kochenden Alohol von gleicher Stärke. Aus der wässerigen siedenden Lösung scheilet es sich beim Erkalten in spärlichen, sehr voluminösen Flocken ab. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung füllt sich beim Erkalten mit inem dichten Haufwerk von äusserst zarten Kryställchen an.

Laurinsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{24}H_{23}O_3$, ist ein schneeweisses, sehr lockeres, unkrystallinisches Pulver, welches zwischen 100° und 120° C. schmilzt; die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer opaken, unkrystallinischen Masse. Man erhält es durch doppelte Zersetzung des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd.

Laurinsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{24}H_{23}O_3$, scheidet sich als sehr voluminöser Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Natronsalzes in schwachem Alkohol mit einer völlig neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Gut ausgewaschen und getrocknet, stellt es ein schneeweisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver dar (Heintz), färbt sich am Lichte kaum, zersetzt sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen. Es ist leicht in Ammoniak löslich. Aus einer concentrirten heissen ammoniakalischen Lösung scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten kleine nadelförmige Krystalle ab.

Laurinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{24}H_{23}O_3$, bildet sich durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Laurinsäure, und scheidet sich schon während des Einleitens theilweise auf der Oberfläche ab, vollständiger nach reichlichem Wasserzusatz. Davon abgehoben, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, stellt es ein farbloses klares, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges Oel dar, von schwachem, angenehm obstartigem Geruch, süsslich fadem Geschmack und 0,86 specif. Gewicht bei 20° C. Bei — 10° C. gesteht es zu einem festen weissen Körper. Es fängt bei 264° C. an zu sieden und destillirt farblos über, wobei jedoch der Siedepunkt allmälig steigt und der Retorteninhalt sich bräunt. Seine Dampfdichte ist gleich 8,4 gefunden (Görgey; berechnet 7,9).

Laurinsaures Lipyloxyd (Laurostearin, Laurin: ($C_6H_5O_3$). 3 $C_{24}H_{23}O_3$. Dieses Fett ist in den Früchten von *Laurus nobilis*, in dem Lorbeeröl und in den Pichurimbohnen, nach Görgey auch im Cocosnussöl enthalten. Aus den Lorbeeren gewinnt man es nach Marsson auf folgende Weise

Die zerstossenen Früchte werden drei bis vier Male mit kochendem Alkohol extrahirt, jedesmal heiss ausgepresst und die Flüssigkeiten noch so heiss wie möglich filtrirt. Nach 24 Stunden hat sich aus dieser Lösung das Laurin als weissgelber, käsiger Niederschlag abgeschieden. Nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Alkohol erhält man es durch dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewöhnlich schon ganz weiss, doch enthält es dann immer noch etwas von einer harzartigen Substanz beigemengt, von welcher die gelblichen Flecke herrühren, die man in dem krystallinischen Brei wahrnimmt. Um dieses Harz zu entfernen, befreit man jenes Laurin durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem grössten Theile des Alkohols, den man hernach durch Stehen an der Luft oder durch sehr gelindes Erwärmen vollends verdunsten lässt, und schmilzt dann das trockne Fett im Wasserbade. Dabei scheidet sich die Harzsubstanz in grünlich bräunlichen Flocken aus, die man am besten mittelst Filtration durch dünnes Fliesspapier auf einem heissen Doppeltrichter trennt. Das Fett fliesst völlig klar ab; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es vollkommen weiss, rein und von constantem Schmelzpunkt.

Aus dem Lorbeeröl (*Oleum laurinum unguinos.*) gewinnt man nach Bolley das Laurin dadurch rein und vollkommen weiss, dass man das grüne Fett auf weissen mit Glasscheiben bedeckten Porcellantellern in dünnen Schichten einige Zeit dem Sonnenlichte aussetzt. Die grüne Farbe verschwindet nach einigen Tagen, und man sieht zugleich in der durch die Sonnenwärme geschmolzenen klaren Fettmasse braune, feste, fast hart anzufühlende Bröckchen sich ausscheiden, von welchen man das Fett durch Filtration auf vorhin angegebene Weise leicht befreien kann. Durch Auflösen der durch das Filter gegangenen Masse in Alkohol und Krystallisirenlassen oder durch Ausfällen mit Wasser erhält man das Laurin ganz weiss.

Aus den Pichurimbohnen (*Fabae pichurim majores*) hat Sthamer (Annalen der Chemie Bd. 53, S. 390) das Laurin auf folgende Weise dargestellt. Die mit kaltem starken Alkohol ausgezogenen und dadurch vom grössten Theil ihres Farbstoffes, Harzes, ätherischen Oeles und butterartigen Fettes beraubten Bohnen werden wiederholt mit siedendem Alkohol von 0,81 specif. Gewicht behandelt, und noch heiss zwischen erwärmten Platten ausgepresst. Aus den erkaltenden Tincturen scheidet sich dann eine grosse Menge eines schwach gelblich gefärbten festen Fettes aus. Dasselbe wird auf einem Filter wiederholt mit starkem kalten Alkohol ausgewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst und noch heiss durch ein gewärmtes Filter filtrirt. Das beim Erkalten wieder ausge-

schiedene Laurin wird abfiltrirt, mittelst Alkohol ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgepresst. Man erhält es so in fast ganz weissen seideglänzenden Nadeln, die aber den sassafrassartigen Geruch der Bohnen noch in geringem Grade besitzen. Um es hiervon und zugleich von der letzten Spur des Farbstoffes zu befreien, muss es noch einige Male aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt werden.

Das laurinsaure Lipyloxyd, so gewonnen, ist eine blendend weisse, lockere Masse, die aus sehr kleinen, häufig sternförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln besteht. Es ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in starkem siedenden Alkohol ziemlich leicht löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Aether löst es sehr leicht, und setzt es beim freiwilligen Verdunsten krystallinisch wieder ab. Es schmilzt bei 44 bis 45° C., und erstarrt beim Erkalten zu einer dem Stearin ähnlichen, nicht krystallinischen Masse, die sehr spröde und zerreiblich ist. — Durch Kalilauge lässt es sich ziemlich leicht verseifen und bildet einen völlig klaren Seifenleim. Die durch Kochsalz daraus abgeschiedene Seife, das laurinsaure Natron, ist hart. — Bei der trocknen Destillation giebt es Acroleïn und einen fetten festen Körper, der aus Aether krystallisirbar ist.

Das Aldehyd der Laurinsäure ist noch nicht dargestellt. Das Aceton derselben, das

Lauron (Laurostearin): $C_{46}H_{46}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{22}H_{23} \\ C_{22}H_{23} \end{matrix}\right\} C_2O_2$, hat Overbeck durch trockne Destillation von laurinsaurem Kalk in kleinen Portionen bei allmälig steigender, gleichmässiger Erwärmung als farbloses, schnell erstarrendes Liquidum gewonen. Mehrmals aus heissem absoluten Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, erhält man es in blendend weissen Schuppen. Es schmilzt bei 66° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Beim Reiben wird es stark elektrisch.

Fette Säure: $HO . C_{26}H_{25}O_3$.

Als Cocostalgsäure hat Bromeis im Jahre 1840 eine aus dem Cocosnussöl abgeschiedene fette Säure beschrieben (Annalen der Chemie Bd. 35, S. 277), welche er nach der Formel $HO . C_{27}H_{26}O_3$ zusammengesetzt fand. An die Stelle dieser Formel trat später, nachdem das Atomgewicht des Kohlenstoffs berichtigt war, die Formel $HO . C_{26}H_{25}O_3$, mit welcher bei Zugrundelegung des corrigirten Atomgewichts des Kohlenstoffs die analytischen Resultate sehr gut übereinstimmen. Zwölf Jahre später gab Heintz an, eine Säure von derselben Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften, wie jene Cocostalgsäure, welche er Cocinsäure genannt hat, im Wallrath gefunden zu haben. — Mit dem Namen Cocinsäure hat ferner St. Evre noch eine andere aus

Cocosnussöl abgeschiedene Säure belegt, welche angeblich nach der Formel $HO . C_{22}H_{21}O_3$ zusammengesetzt ist.

Aus dem Cocosnussöl sind demnach durch ein nahezu gleiches Verfahren von verschiedenen Chemikern drei verschiedene Säuren dargestellt: nämlich die Cocostalgsäure von Bromeis: $HO . C_{26}H_{25}O_3$, die Laurinsäure von Görgey: $HO . C_{24}H_{23}O_3$, und die Cocinsäure von St. Evre $HO . C_{22}H_{21}O_3$. Obgleich es nun wohl denkbar ist, dass das Cocosnussöl nicht immer dieselbe Zusammensetzung hat, und dass es bei der Verseifung verschiedene fette Säuren liefern kann, so hat doch Heintz neuerdings im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass Bromeis' Cocostalgsäure mit 26 At. Kohlenstoff, wie auch St. Evre's Cocinsäure mit 22 At. Kohlenstoff Säuregemenge sind. Zunächst macht Heintz auf den bemerkenswerthen Umstand aufmerksam, dass jene Cocostalgsäure mit 26 At. Kohlenstoff bei 35° C. schmilzt, während schon die an Kohlenstoff und Wasserstoff ärmere Laurinsäure 43,6° C. Schmelzpunkt hat, und jene also eine Ausnahme von der Regel machen würde, dass die Schmelzpunkte der festen fetten Säuren mit dem Atomgewichte steigen. Ich lasse hier eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte von den mit ziemlicher Sicherheit als besondere Säuren charakterisirten Gliedern jener Säurenreihe folgen, woraus entnommen werden mag, wie constant die Schmelzpunkte mit dem Atomgewichte sich erhöhen:

		Schmelzpunkt
Caprylsäure:	$HO . C_{16}H_{15}O_3$	14,0° C.
Pelargonsäure:	$HO . C_{18}H_{17}O_3$	?
Caprinsäure:	$HO . C_{20}H_{19}O_3$	30,0° C.
Laurinsäure:	$HO . C_{24}H_{23}O_3$	43,6° C.
Myristinsäure:	$HO . C_{28}H_{27}O_3$	53,8° C.
Palmitinsäure:	$HO . C_{32}H_{31}O_3$	62,0° C.
Stearinsäure:	$HO . C_{36}H_{35}O_3$	69,2° C.
Arachinsäure:	$HO . C_{40}H_{39}O_3$	75,7° C.

Wenn nun aber, wie Heintz vermuthet und für seine früher als Cocinsäure unterschiedene Säure bewiesen hat, dieselbe ein Gemenge ist von Myristinsäure und Laurinsäure, so scheint dieser Annahme doch der bemerkenswerthe Umstand zu widersprechen, dass der Schmelzpunkt (35° C.) jener sogenannten Cocinsäure mit 26 At. Kohlenstoff bedeutend niedriger ist, als der Schmelzpunkt nicht nur der Myristinsäure, sondern selbst der Laurinsäure, während man doch erwarten sollte, dass die Schmelztemperatur jenes Säuregemisches etwa in der Mitte liege zwischen den Schmelztemperaturen der Myristinsäure und Laurinsäure. Heintz hat nun durch eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche dargethan und die schon früher hier und da gemachte Beobachtung in ausgedehnter Weise bestätigt, dass das Gemenge zweier fester fetter Säuren, die sich in der Zusammensetzung durch C_4H_4, C_8H_8 oder $C_{12}H_{12}$ unterscheiden, bei gewissen Mischungsverhältnissen einen niederen Schmelzpunkt haben, als jede der

beiden Bestandtheile. Derselbe hat dabei ausserdem beobachtet, dass je nach den Verhältnissen, in welchen die einzelnen Säuren mit einander gemengt sind, das nach dem Schmelzen wieder erstarrte Gemisch bald mehr bald minder deutlich krystallinisch erscheint, bei gewissen Verhältnissen sogar auch ganz unkrystallinisch ist.

Heintz hat die in dieser Richtung gemachten Beobachtungen in Tabellen zusammengestellt, die ich bei der Wichtigkeit des Gegenstandes und ihrer allgemeinen Brauchbarkeit wegen hier folgen lasse (vergl. Poggend. Annalen der Physik, Bd. 92, S. 588).

Ein Gemisch von		schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Stearinsäure: $HO.C_{36}H_{35}O_3$,	Palmitinsäure: $HO.C_{32}H_{31}O_3$,			
100 Thle.	0 Thle.	69,2° C.	—	schuppig krystallinisch.
90 „	10 „	67,2	62,5	desgl.
80 „	20 „	65,3	60,3	fein nadlig krystallinisch.
70 „	30 „	62,9	59,3	desgl.
60 „	40 „	60,3	56,5	unkrystallinisch, höckrig.
50 „	50 „	56,6	55,0	grossblättrig krystallinisch.
40 „	60 „	56,3	54,5	desgl.
30 „	70 „	55,1	54,0	unkrystallin., wellig, glanzlos.
20 „	80 „	57,5	53,8	sehr undeutlich nadlig.
10 „	90 „	60,1	54,5	schön nadlig krystallinisch.
0 „	100 „	62,0	—	schuppig krystallinisch.

Ein Gemisch von		schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Palmitinsäure: $HO.C_{32}H_{31}O_3$,	Myristinsäure: $HO.C_{28}H_{27}O_3$,			
100 Thle.	0 Thle.	62,0° C.	—	schuppig krystallinisch.
90 „	10 „	60,1	55,7	desgl.
80 „	20 „	58,0	53,5	schuppig u. undeutlich nadlig.
70 „	30 „	54,9	51,3	äusserst fein nadlig.
60 „	40 „	51,5	49,5	unkrystallinisch höckrig.
50 „	50 „	47,8	45,3	grossblättrig krystallinisch.
40 „	60 „	47,0	43,7	undeutlich blättrig.
30 „	70 „	46,2	43,7	desgl.
20 „	80 „	49,5	41,3	unkrystallinisch.
10 „	90 „	51,8	45,3	in langen Nadeln.
0 „	100 „	53,8	—	schuppig krystallinisch.

Ein Gemisch von		schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens
Myristinsäure: $HO.C_{28}H_{27}O_3$,	Laurinsäure: $HO.C_{24}H_{23}O_3$,			
100 Thle.	0 Thle.	53,8° C.	—	schuppig krystallinisch.
90 „	10 „	51,8	47,3	desgl.
80 „	20 „	49,6	44,5	äusserst fein krystallinisch.
70 „	30 „	46,7	39,0	desgl.
60 „	40 „	43,0	39,0	unkrystallinisch.
50 „	50 „	37,4	35,7	grossblättrig krystallinisch.
40 „	60 „	36,7	33,5	unkrystallinisch.
30 „	70 „	35,1	32,3	unkrystallinisch wellig.
20 „	80 „	38,5	33,0	desgl.
10 „	90 „	41,3	36,0	nadlig krystallinisch.
0 „	100 „	43,6	—	schuppig krystallinisch.

Ein Gemisch von		schmilzt bei	Art des Erstarrens
Stearinsäure: $HO.C_{36}H_{35}O_3$,	Myristinsäure: $HO.C_{28}H_{27}O_3$,		
100 Thle.	0 Thle.	69,2° C.	schuppig krystallinisch.
90 „	10 „	67,1	noch deutlich schuppig krystallinisch
80 „	20 „	65,0	etwas weniger deutlich schuppig krystallinisch.
70 „	30 „	62,8	noch weniger deutlich schuppig krystallinisch, ohne Nadel- und Blätterform.
60 „	40 „	59,8	beginnende schuppige Krystallisation, keine Spur von Blättern und Nadeln.
50 „	50 „	54,5	unkrystallinisch, opak.
40 „	60 „	50,4	schön grossblättrig krystallinisch.
30 „	70 „	48,2	blättrig krystallinisch.
20 „	80 „	47,8	undeutlich krystallinisch.
10 „	90 „	51,7	unkrystallinisch opak.
0 „	100 „	53,8	schuppig krystallinisch.

Ein Gemisch von 'almitinsäure: $HO.C_{32}H_{31}O_3$,	Laurinsäure: $HO.C_{24}H_{23}O_3$,	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
100 Thle.	0 Thle.	62,0° C.	schuppig krystallinisch.
90 "	10 "	59,8	noch deutlich schuppig krystallinisch.
80 "	20 "	57,4	etwas weniger deutlich schuppig krystallinisch.
70 "	30 "	54,5	noch weniger deutlich schuppig krystallinisch.
60 "	40 "	51,2	körnig, undeutlich schuppig krystallin.
50 "	50 "	47,0	fast ganz unkrystallinisch und opak.
40 "	60 "	40,1	schön grossblättrig krystallinisch.
30 "	70 "	38,3	kleinblättrig krystallinisch.
20 "	80 "	37,1	fein krystallinisch undeutlich.
10 "	90 "	41,5	unkrystallinisch.
0 "	100 "	43,6	schuppig krystallinisch.

Ein Gemisch von Stearinsäure: $HO.C_{36}H_{35}O_3$,	Laurinsäure: $HO.C_{24}H_{23}O_3$,	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
100 Thle.	0 Thle.	69,2° C.	schuppig krystallinisch.
90 "	10 "	67,0	noch deutlich schuppig krystallinisch.
80 "	20 "	64,7	desgl.
70 "	30 "	62,0	deutlich körnig schuppig.
60 "	40 "	59,0	körnig, beginnende schuppige Krystallisation.
50 "	50 "	55,8	fast unkrystallinisch, schwach körnig.
40 "	60 "	50,8	unkrystallinisch, warzig.
30 "	70 "	43,4	auf der Oberfläche glänzende Flächen kleiner Krystalle.
20 "	80 "	38,5	unkrystallinisch warzenförmig.
10 "	90 "	41,5	unkrystallinisch.
0 "	100 "	43,6	schuppig krystallinisch.

Nicht minder interessant ist die weiter von Heintz gemachte Beobachtung, dass bei einem Gemisch zweier fetter Säuren, dessen Schmelztemperatur selbst niedriger ist, als die jeder der beiden Säuren für sich, der Schmelzpunkt noch tiefer herabgeht, wenn von einer dritten Säure eine bestimmte Quantität hinzugefügt wird, und zwar, was besonders auffallend ist, auch dann, wenn diese dritte Säure ein höheres Atomgewicht und einen höheren Schmelzpunkt hat als die beiden ersten Säuren. Die von Heintz hierüber gemachten Beobachtungen finden sich im Folgenden zusammengestellt:

Ein Gemisch von 20 Thln. der aus 30 Thln. Palmitinsäure und 70 Thln. Myristinsäure bestehenden unkrystallinischen Mischung, die bei 46,2° C. schmilzt (siehe die zweite Tabelle), mit

Stearinsäure	schmilzt bei	Art des Erstarrens
1 Thl.	45,2° C.	unkrystallinisch.
2 „	44,5	desgl.
3 „	44,0	desgl.
4 „	43,8	desgl.
5 „	44,6	desgl.
6 „	45,4	desgl.
7 „	46,0	desgl.
8 „	46,5	desgl.

Ein Gemisch von 20 Thln. des aus 30 Thln. Myristinsäure und 70 Thln. Laurinsäure bestehenden unkrystallinischen Gemenges, welches bei 35,1° C. schmilzt (siehe die dritte Tabelle), mit

Palmitinsäure	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
1 Thl.	33,9° C.	unkrystallinisch.
2 „	33,1	desgl.
3 „	32,2	desgl.
4 „	32,7	desgl.
5 „	33,7	desgl.
6 „	34,6	desgl.
7 „	35,3	desgl.
8 „	36,0	desgl
9 „	37,3	undeutlich feinnadlig.
10 „	38,8	feinnadlig.

Hiernach scheint, wie Heintz bemerkt, das niedrigst schmelzende Gemisch von drei fetten Säuren, die sich durch $C_4 H_4$ von einander unterscheiden, dasjenige zu sein, welches aus 14 Theilen der an Kohlenstoff ärmsten, 6 Thln. der daran reicheren, und 3 bis 4 Thln. der daran reichsten besteht.

Wir beobachten demnach beim Zusammenschmelzen der fetten Säuren ganz ähnliche Erscheinungen, wie bei den Metallen. Durch Vermischen von zwei Metallen sinkt der Schmelzpunkt oft bedeutend, und wenn noch ein drittes Metall hinzugesetzt wird, so geht der Schmelzpunkt häufig noch weiter herunter (Rose's und Newton's Legirung von Blei, Zinn und Wismuth).

Jene Beobachtungen, in Verbindung mit dem Erfahrungssatz, dass die Schmelzpunkte der festen fetten Säuren mit dem Kohlenstoffgehalte steigen, unterstützen in hohem Maasse die von Heintz ausgesprochene Vermuthung, dass die von Bromeis als Cocostalgsäure beschriebene unkrystallinische, und bei 35° C. schmelzende Substanz keine einfache Säure, sondern jenes Gemisch von circa 30 Thln. Myristinsäure und 70 Thln. Laurinsäure sei, welches sich in der Tabelle S. 940 mit dem Schmelzpunkte von 35,1° C. und als unkrystallinisch verzeichnet findet. Auch stimmt die von Bromeis für jene Cocostalgsäure gefundene procentische Zusammensetzung sehr genau mit derjenigen einer Mischung von 30 Thln. Myristinsäure und 70 Thln. Laurinsäure überein. — Aus gleichen Gründen hält Heintz es für wahrscheinlich, dass die von St. Evre als Cocinsäure bezeichnete Säure mit 22 At. Kohlenstoff ein Gemenge von Laurinsäure und Caprinsäure gewesen sein möge.

Wie S. 937 erwähnt, hatte Heintz früher aus dem Wallrath eine Säure abgeschieden, deren Zusammensetzung und Eigenschaften genau mit jener von Bromeis als Cocostalgsäure beschriebenen Säure übereinstimmten. Es ist Heintz später gelungen, experimentell nachzuweisen, dass diese Verbindung nicht wirklich eine einfache Säure, sondern ein Gemisch aus Myristinsäure und Laurinsäure ist. Derselbe hat gefunden, dass die früher fast ausschliesslich angewandte Methode zur Trennung gemischter fester fetter Säuren, nämlich die Scheidung durch so oft wiederholte Krystallisationen aus Alkohol, bis ein Product von constantem Schmelzpunkt erhalten wird, keine zuverlässige Resultate giebt, ja dass es oft ganz unmöglich ist, auf diese Weise allein zwei gemengte Säuren von einander zu trennen. Die von Heintz mit Erfolg angewandte Methode, welche es ermöglicht, aus einem Gemische verschiedener fetter Säuren die einzelnen Bestandtheile zu isoliren, ist die Methode der fractionirten Fällung. Sie beruht auf der auch schon bei anderen mit einander nahe verwandten Körpern gemachten Erfahrung, dass, wenn man die gemeinschaftliche Lösung solcher gemengter Substanzen mit einer zur vollständigen Ausfällung nicht genügenden Menge eines Fällungsmittels versetzt, der gebildete Niederschlag vorzugsweise diejenigen Bestandtheile jenes Gemenges enthält, welche zu dem Fällungsmittel die grösste

Verwandtschaft haben, oder mit demselben die am wenigsten löslichen Verbindungen eingehen. Heintz giebt über die von ihm gemachte Anwendung dieses Verfahrens zur Trennung der festen fetten Säuren Folgendes an (Poggend. Annalen der Physik, Bd. 84, S. 226).

Man löst das Gemisch der zu trennenden Säuren in so viel kochendem Alkohol, dass beim Erkalten selbst bis 0° C. noch Alles gelöst bleibt und versetzt die heisse Flüssigkeit mit so viel einer kochenden alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, als nöthig ist, um etwa zur Hälfte der Säuren an Bleioxyd zu binden. Hat man eine genügende Menge Alkohol angewendet, so bleibt die Flüssigkeit auch nach dem Zusatz des Bleisalzes klar, so lange sie kocht. Sie trübt sich aber sogleich, wenn sie aus dem Kochen kommt, und nach dem Erkalten hat sich die ganze Menge des Bleioxyds, verbunden mit der Hälfte der fetten Säure niedergeschlagen. Man filtrirt und wäscht den Niederschlag so lange mit Alkohol aus, bis das Filtrat durch Wasser nicht mehr getrübt wird.

Um aus diesem Bleisalz die fette Säure abzuscheiden, nimmt man es, noch mit Alkohol getränkt, vom Filter, versetzt es mit Salzsäure und kocht das Ganze kurze Zeit. Das sich dabei bildende Chlorblei scheidet sich vollständig ab, während die fette Säure in dem Alkohol gelöst bleibt. Diese Lösung enthält aber ausserdem noch kleine Mengen der durch das Kochen mit Salzsäure entstandenen Aethyloxydverbindungen der fetten Säuren. Um letztere zu zerstören, kocht man diese alkoholische Flüssigkeit anhaltend mit überschüssigem Kalihydrat, fügt dann Wasser hinzu und verjagt durch Abdampfen den grössten Theil des Alkohols. Aus dieser Seifenlösung scheidet man dann die fette Säure durch Salzsäure ab.

Der Theil der fetten Säure, welcher bei obiger Fällung mit essigsaurem Bleioxyd unverändert in der abfiltrirten alkoholischen Lösung blieb, wird hernach durch einen geringen Ueberschuss einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt, und aus diesem Niederschlag auf dieselbe Weise abgeschieden, wie vorhin angegeben ist.

Da die so bewirkte Scheidung zweier fetten Säuren doch keine absolut vollständige ist, so genügt es, jene Bleiniederschläge, anstatt sie auszuwaschen, mit einer kräftigen Presse auszupressen, und dann wie angegeben entweder durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure, oder besser durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure und hernach mit Kalihydrat und Salzsäure zu zersetzen.

Man bestimmt nun die Schmelzpunkte jener beiden Säureportionen. Sind dieselben nahezu gleich und sind auch ihre physikalischen Eigenschaften nicht wesentlich verschieden, so kann man daraus mit Sicherheit schliessen, dass die untersuchte Substanz kein Gemisch verschiedener fetter Säuren war, sondern im Wesentlichen nur aus einer solchen bestand, die möglicher Weise durch eine geringe Menge einer andern verunreinigt sein konnte. In diesem Falle vereinigt man beide Portionen und reinigt die Säure durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Findet man dagegen die Schmelzpunkte der beiden Säureportionen wesentlich verschieden und weichen gar auch die physikalischen Eigenschaften derselben von einander ab, so unterwirft man sie nochmals derselben Scheidungsmethode, und wiederholt dies so oft, bis die Schmelzpunkte der zuletzt geschiedenen Portionen, wie auch ihre physikalischen Eigenschaften nahezu gleich sind. Diese vereinigt man dann wieder und krystallisirt aus Alkohol ein- oder zweimal um. Nach diesem Verfahren lassen sich auch drei und mehr gemengte fette Säuren von einander trennen, wenn man nämlich nicht bloss die äussersten Portionen, welche die stärkste und schwächste Säure enthalten, sondern auch die mittleren wiederholt so behandelt.

Zu solchen fractionirten Fällungen gemengter fetter Säuren kann man anstatt des essigsauren Bleioxyds sich auch des essigsauren Baryts oder einer concentrirten wässerigen Lösung von essigsaurer Magnesia als Fällungsmittel bedienen, von denen letzteres häufig den Vorzug verdient.

Durch Anwendung dieser Methode hat Heintz ermittelt, dass die von ihm früher im Wallrath aufgefundene Cocinsäure keine selbstständige Säure, sondern ein Gemenge ist von Myristinsäure und Laurinsäure.

Myristinsäure.

Von Playfair in der Muscatbutter aufgefunden und später von Heintz im Wallrath nachgewiesen.

Zusammensetzung: $HO.C_{28}H_{27}O_3 = HO.(C_{26}H_{27})C_2O_2, O$. — Sie ist eine schneeweisse, krystallinische, im Wasser ganz unlösliche Substanz, löst sich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten theilweise schön seideglänzend wieder ab. Diese Lösung reagirt sauer. Auch in heissem Aether ist sie leicht, in kaltem dagegen sehr wenig löslich. Sie schmilzt bei 53,8° C. (Heintz) und erstarrt bei sinkender Temperatur zu einer festen weissen Masse mit schuppig krystallinischem Gefüge. Playfair beobachtete bei der aus der Muscatbutter dargestellten Säure einen niedereren Schmelzpunkt, nämlich 49° C. Diese Säure ist, wie Heintz vermuthet, nicht ganz rein, und namentlich von einer kohlenstoffärmeren Säure nicht ganz frei gewesen.

Wie bemerkt, hat Heintz die Myristinsäure aus dem Wallrath rein dargestellt. Der Wallrath, eins der wenigen Fette, welche nicht Lipyloxyd als Basis enthalten, findet sich, wie schon S. 335 erwähnt, in der Kopfhöhle des Wallfisches, und besteht nach neueren Untersuchungen von Heintz hauptsächlich aus Verbindungen der Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure mit Cetyloxyd und anderen kohlenstoffreicheren homologen basischen Oxyden. Die Abscheidung dieser Säuren hat Heintz auf folgende Weise bewirkt (Poggend. Annalen der Physik Bd. 92, S. 431).

Ein Theil Wallrath wird in die dreifache Gewichtsmenge heissen Alkohols eingetragen und darauf $^1/_2$ Gewichtstheil zuvor in Weingeist gelöstes Kalihydrat hinzugebracht. Die Mischung wird längere Zeit gekocht, darauf mit einer hinreichenden Menge einer Lösung von Chlorbaryum versetzt und heiss durch einen Spitzbeutel filtrirt, auf dem dann der grösste Theil der gebildeten Barytsalze zurückbleibt. Man presst diese feste Salzmasse noch warm mit einer warmen Presse aus, behandelt sie dann noch zweimal mit Weingeist und presst jedesmal wieder stark aus. Um den in der alkoholischen Lösung gebliebenen Theil der Barytsalze zu gewinnen, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Aether behandelt, bis dieser nichts mehr daraus aufnimmt. Der Aether löst nämlich das aus dem Wallrath durch Kali abgeschiedene Cetyloxydhydrat und die verwandten Alkohole auf und lässt jene Barytsalze und Chlorkalium zurück. Die sämmtlichen Barytsalze werden vereinigt und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Das Gemenge der dadurch abgeschiedenen fetten Säuren, welches die Flüssigkeit nach dem Erkalten als feste Fettschicht bedeckt, wird zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und der Alkohol abdestillirt.

Das so gewonnene Product, früher für eine einfache, besondere fette Säure gehalten und Aethalsäure genannt, besteht aus den zuvor genannten vier Säuren. Heintz fand den Schmelzpunkt dieses Products bei 42,5° C. liegend. Wird die ganze Masse in heissem Alkohol gelöst und der beim Erkalten wieder auskrystallisirte Theil durch eine kräftige Presse von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt, so hat man ein besonders an Stearinsäure und Palmitinsäure reiches Säuregemisch von viel höherem Schmelzpunkt als der des ursprünglichen Products war, und es steigt der Schmelzpunkt durch wiederholte gleiche Behandlung der Substanz mit Alkohol zuletzt auf 57,5° C.

Die vereinigten alkoholischen Lösungen, welche vorzugsweise die kohlenstoffärmeren Säuren mit niederem Schmelzpunkt, aber immer auch noch viel Palmitinsäure enthalten, werden gemeinsamen partiellen Fällungen mit essigsaurer Magnesia in der S. 944 beschriebenen Weise unterworfen, bis man die einzelnen Säuren von constantem Schmelzpunkt erhält. Auf diese Weise isolirte Heintz aus jenem Product der Verseifung des Wallraths neben den übrigen genannten Säuren auch die Myristinsäure mit constantem Schmelzpunkt von 53,8° C.

Die Muscatbutter, aus welcher Playfair zuerst (Annalen der Chemie Bd. 38, S. 152) die Myristinsäure in weniger reinem Zustande und mit niedrigerem Schmelzpunkt (49° C.) abschied, ist ein Gemenge von mehreren lipyloxydhaltigen Fetten, von denen zwei in Alkohol von gewöhnlicher Stärke sich leicht auflösen. Das dritte, welches grösstentheils ungelöst zurückbleibt und den grössten Theil der Muscatbutter ausmacht, enthält vorzugsweise die Myristinsäure. Ehe man dieselbe durch Verseifung von dem Lipyloxyd trennt, hat man die durch Alkohol

von den leichter löslichen Verbindungen getrennte, ungelöst gebliebene Substanz, welche noch stark nach der Muscatbutter riecht, in kochendem Aether zu lösen, und das aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten sich abscheidende Fett zwischen Fliesspapier stark auszupressen, was man so oft wiederholt, bis das Product einen constanten Schmelzpunkt von 31° C. zeigt. Dasselbe ist dann myristinsaures Lipyloxyd (Myristin).

Durch Kochen dieses Myristins mit starker Kalilauge wird es in Glycerin und myristinsaures Kali zerlegt, welches letztere durch nachherigen Zusatz von Kochsalz in Chlorkalium und myristinsaures Natron umgewandelt wird, dass sich dann nach dem Erkalten auf der concentrirten Salzlösung als feste Seife aussondert. Diese Seife wird zur Entfernung des freien Alkalis wiederholt in heissem Wasser gelöst, dann durch Kochsalz ausgesalzen, und schliesslich durch Zusatz von Salzsäure zu der kochenden wässerigen Lösung zersetzt. Die Myristinsäure scheide sich dabei als farbloses Oel ab, welches beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse gesteht. Durch wiederholtes Umschmelzen von der anhängenden Salzsäure befreit, hat es obige Eigenschaften. — Es ist sehr wahrscheinlich, dass man aus dieser bei 49° C. schmelzenden Säure durch fractionirte Fällung leicht die ganz reine bei 53,8° C. schmelzende Säure gewinnt.

Von den Salzen der Myristinsäure sind folgende bekannt:

Myristinsaures Kali: $KO.C_{28}H_{27}O_3$, erhält man durch Kochen der Säure mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali in Ueberschuss. Die Lösung wird schliesslich zur Trockne verdampft, und die trockne Masse mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen, der die gebildete Seife löst, das überschüssige kohlensaure Kali aber ungelöst zurücklässt. Man gewinnt das Kalisalz aus dieser Lösung durch Verdampfen des Alkohols, als eine weisse krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche in Aether unlösliche Seife.

Um das Salz vollkommen rein und neutral zu erhalten, verfährt Heintz auf folgende Weise: Die Myristinsäure wird in heissem Alkohol gelöst, und darauf die kochende Flüssigkeit mit einer gleichfalls kochenden Lösung von reinem kohlensauren Kali im Wasser im Uebermaass versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf im Wasserbade bis zur vollkommnen Trockne abgedampft und der Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Die abfiltrirte klare Lösung hinterlässt dann das Salz nach dem Verdunsten vollkommen rein.

Das Natronsalz, dessen man sich am besten zur Darstellung der übrigen myristinsauren Verbindungen mit metallischer Basis bedient, wird auf gleiche Weise mittelst kohlensauren Natrons dargestellt.

Myristinsaurer Baryt: $BaO, C_{28}H_{27}O_3$, erhält man durch doppelte Zersetzung der wässerigen Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum als weissen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein

sehr leichtes, perlmuttartig glänzendes Pulver darstellt. Nach Heintz gewinnt man ihn durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Myristinsäure mit einer heissen, concentrirten, wässerigen Lösung von essigsaurem Baryt, und Auswaschen des beim Abkühlen der Mischung sich ausscheidenden Salzes zuerst mit verdünntem Alkohol und hernach mit heissem Wasser. Er ist in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich, und erfährt durch Erhitzen noch vor dem Schmelzen Zersetzung.

Myristinsaure Magnesia: $MgO.C_{28}H_{27}O_3 + 3NO$, fällt beim Vermischen der mit überschüssigem Ammoniak und einer wässerigen Salmiaklösung versetzten alkoholischen Lösung der Myristinsäure mit schwefelsaurer Magnesia nieder. Das durch Waschen mit Wasser gereinigte lufttrockne Salz ist ein sehr lockeres Pulver, aus äusserst kleinen, mikroskopischen Nadeln bestehend. Es verliert sein Krystallwasser vollständig beim Erhitzen auf 140° C., wobei es zusammensintert und sich zu eine durchsichtige, aber nicht flüssige Masse umwandelt.

Myristinsaures Bleioxyd: $PbO.C_{28}H_{27}O_3$, erhält man durch doppelte Zersetzung des in etwas verdünntem Alkohol gelösten Natronsalzes mit salpetersaurem Bleioxyd, Auswaschen des filtrirten Niederschlages erst mit Spiritus und dann mit Wasser, und Trocknen als weisses, sehr lockeres, selbst unter dem Mikroskope nicht krystallinisch erscheinendes Pulver, welches ungefähr zwischen 110° und 120° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse gesteht.

Myristinsaures Kupferoxyd: $CuO.C_{28}H_{27}O_3$, wie das Bleisalz mittelst schwefelsauren Kupferoxyds dargestellt, ist ein blaugrünes, sehr lockeres und voluminöses Pulver, welches, unter dem Mikroskope betrachtet, aus kleinen, äusserst feinen Nädelchen besteht.

Myristinsaures Silberoxyd: $AgO.C_{28}H_{27}O_3$, wie das Bleisalz mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, ist ein schneeweisses, am Lichte sich nur wenig färbendes Pulver, welches 100° C. verträgt, ohne zersetzt zu werden (Heintz). Es ist in Ammoniak leicht löslich, beim Verdunsten dieser Lösung schiessen grosse durchsichtige Krystalle an (Playfair).

Myristinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{28}H_{27}O_3$, erhält man nach Heintz leicht durch Einleiten von trocknem salzsauren Gas in eine kochend heisse, absolut-alkoholische Lösung der Myristinsäure; es scheidet sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf derselben als Oelschicht ab. Man entfernt die untere, stark saure Flüssigkeitsschicht mit einer Pipette, schüttelt das Oel mehrmals mit kaltem Weingeist, welcher leichter ist als jener Aether, und löst es schliesslich in wenig kochendem Alkohol auf. Das nach dem Erkalten dieser Lösung sich wieder ölartig abscheidende myristinsaure Aethyloxyd wird vom darüberstehenden Al-

kohol mit einer Pipette möglichst befreit und alsdann einer niederen Temperatur ausgesetzt, wobei es krystallisirt.

Das myristinsaure Aethyloxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, in der Kälte leicht krystallinisch erstarrende Flüssigkeit von 0,864 specif. Gewicht; in heissem Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig, in Wasser unlöslich. Lässt man es auf verdünntem Alkohol schwimmen, so schiesst es bei sehr allmälig abnehmender Temperatur in schönen grossen und harten Krystallen an, die sehr leicht wieder schmelzen.

Myristinsaures Lipyloxyd (Myristin): $(C_6H_5)O_3 . 3 C_{28}H_{27}O_3$. Die Reindarstellung dieser Verbindung aus der Muscatbutter, wovon sie einen Gemengtheil ausmacht, ist schon S. 946 angegeben. Es ist ein seideglänzendes krystallinisches Fett, in allen Verhältnissen in heissem Aether löslich, weniger löslich in heissem Alkohol und ganz unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 31° C. Die von Playfair für diesen Körper gefundene procentische Zusammensetzung (derselbe fand 74,5 Proc. Kohlenstoff und 12,1 Proc. Wasserstoff) passt sehr gut auf obige Formel welche 74,8 Proc. Kohlenstoff und 11,9 Proc. Wasserstoff verlangt.

Unter dem Namen Myriston hat Overbeck eine feste flüchtige Substanz beschrieben, welche er durch trockne Destillation von kleinen Mengen myristinsauren Kalks bei allmälig steigender Temperatur erhielt. Das erst flüssige Destillat erstarrt zum Theil schon in dem Halse der Retorte; man unterbricht die Destillation, sobald die Tropfen braun gefärbt erscheinen. Das Product, mit Anwendung von Thierkohle wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, giebt das Myriston in blendend weissen, perlmutterglänzenden, geruch- und geschmacklosen Schuppen. Es schmilzt bei 75° C. und erstarrt beim Erhalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Die von Overbeck gefundene procentische Zusammensetzung passt ziemlich gut auf die Formel $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{27}\\C_{26}H_{27}\end{matrix}\right\} C_2O_2$ $= C_{54}H_{54}O_2$. Doch bleibt es fraglich, ob dieser Körper wirklich das Myristinsäureaceton ist, um so mehr, da die später zu beschreibende Substanz, welche durch trockne Destillation von stearinsaurem Kalk gewonnen wird, mit diesem Myriston identisch zu sein scheint. Beide gehören wohl unzweifelhaft zu den Acetonen, können aber eben so gut sogenannte gemischte wie einfache Acetone sein.

Fette Säure: $HO . C_{30}H_{29}O_3$.

Als das nach obiger Formel zusammengesetzte Glied der Reihe der fetten Säuren hat man eine Zeitlang die Cetylsäure (Cetinsäure) betrachtet, welche durch Zersetzung des Aethals (des Hydrats der im Wallrath enthaltenen Gemenge verwandter basischer Oxyde) mittelst Kalikalkes

entsteht. Heintz, welcher anfangs selbst diese Cetinsäure mit 53,5° C. Schmelzpunkt für eine eigenthümliche Säure hielt, hat später nachgewiesen, dass sie ein Gemenge ist von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure. Schon der Schmelzpunkt 53,5° C. beweist, dass die angebliche Cetinsäure nicht jene Zusammensetzung haben kann, da die kohlenstoffärmere Myristinsäure bereits bei 53,8° C. schmilzt. Die Schmelztemperatur der Säure: $HO . C_{30}H_{29}O_3$ müsste zwischen der der Myristinsäure (53,8° C.) und der Palmitinsäure (62,0° C.) in der Mitte liegen, also etwa 58° C. betragen.

Aus demselben Grunde vermuthet Heintz (Poggend. Annalen der Physik Bd. 92, S. 601), dass die von Walter (Annalen der Chemie Bd. 60, S, 271 in dem Behenöl neben Stearinsäure und Palmitinsäure gefundene Säure von 52° bis 53° C. Schmelzpunkt, welche er als Behensäure unterschieden und nach der Formel $HO . C_{30}H_{29}O_3$ zusammengesetzt gefunden hat, keine eigenthümliche Säure, sondern ein Säuregemisch sei, vielleicht aus 75 Thln. Palmitinsäure und 25 Thln. Myristinsäure bestehend, welche Säuremischung laut der S. 939 mitgetheilten Tabelle etwa den Schmelzpunkt der angeblichen Behensäure hat.

Dasselbe gilt von der Säure, welche Schwarz (Annalen der Chemie Bd. 60, S, 58) aus der Palmitinsäure durch Erhitzen an der Luft erhalten, Palmitonsäure genannt, und nach der Formel $HO . C_{31}H_{30}O_3$ zusammengezetzt gefunden hat, deren Schmelzpunkt bei 51° C. liegt.

Die von Borck (Journal für praktische Chemie Bd. 49, S. 39), Stillistearinsäure genannte Säure von 61° bis 62° C. Schmelzpunkt, für welche derselbe die Formel $HO . C_{30}H_{29}O_3$ giebt, hält Heintz für identisch mit Palmitinsäure, was später auch durch Maskelyne's Versuche bestätigt worden ist.

Auch von Eichhorn's bei 50° C. schmelzender Solanostearinsäure (Poggend. Annalen der Physik Bd. 87, S. 227) vermuthet Heintz, dass sie ein Gemisch von Palmitinsäure und Myristinsäure sei. Dasselbe gilt endlich vielleicht auch von der Säure, welche J. Bouis (Compt. rend. T. 29, p. 923) durch Verseifen des aus dem Samen von *Jatropa Curcas* gewonnenen Oels (*Huile de Médicinier*) erhalten hat, und da er sie nach der Formel $HO . C_{30}H_{29}O_3$, also mit der Cetinsäure gleich zusammengesetzt fand, Isocetinsäure nannte. Er fand ihren Schmelzpunkt gleich 55° C., einmal auch gleich 58° C., als er jenes Oel nach Einleiten von schwefliger Säure drei Monate sich selbst überlassen hatte. Es bleibt durch fractionirte Fällung zu ermitteln, ob diese Isocetinsäure wirklich eine besondere Säure oder auch nur ein Säuregemisch ist.

Wir kennen also mit Sicherheit bis jetzt noch keine Säure, welche in der Reihe der fetten Säuren die zwischen der Myristinsäure und Palmitinsäure befindliche Stelle einnimmt und nach der Formel $HO . C_{30}H_{29}O_3$ zusammengesetzt ist.

Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure, so genannt, weil sie zuerst aus dem Palmöl abgeschieden wurde, ist ein sehr häufiger Bestandtheil vegetabilischer und animalischer Fette, und kommt darin, fast immer an Lipyloxyd gebunden, meist zugleich mit Stearinsäure und Oelsäure vor. Sie ist ein Hauptbestandtheil der gewöhnlichen Seifen.

Zusammensetzung: $HO . C_{32}H_{31}O_3 = HO . (C_{30}H_{31})C_2O_2, O$. — Die Palmitinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol leicht, in Aether und heissem Alkohol fast in jedem Verhältnisse lösliche fette Säure ohne Geruch und Geschmack. Die heisse alkoholische Lösung röthet Lackmus und setzt die Säure beim Erkalten in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Sie schmilzt bei 62° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, perlmutterglänzenden, schuppig krystallinischen Masse, in welcher man nur dann kleine Nadeln bemerkt, wenn sie etwas Stearinsäure beigemengt enthält. Sie ist schwer flüchtig, lässt sich bei 390° C. unter Abschluss der Luft zum grössten Theile unverändert überdestilliren, wenn kleine Mengen auf einmal in der Retorte erhitzt werden.

Die Palmitinsäure ist gefunden: im Palmöl, theils frei im alten Oel, theils an Lipyloxyd gebunden, im chinesischen Pflanzentalg, im Hammels- und Rindstalg, im Menschenfett, in der Butter, im Olivenöl, im Cocusnussöl, Wachs, Wallrath u. a. m. Ausserdem kennt man sie auch als ein Zersetzungsproduct der Oelsäure, aus welcher sie zugleich mit Essigsäure durch Erhitzen mit Kalihydrat hervorgeht. Die Oelsäure: $HO . C_{36}H_{33}O_3$, ist nämlich ein Abkömmling der Palmitinsäure, und zwar Palmitinsäure, welche 1 Atom des sauerstofffreien Essigsäureradicals C_4H_3, an der Stelle von 1 Atom Wasserstoff im Radical

$$HO . (C_{30}H_{31})C_2O_2, O \quad . \; . \; . \quad \text{Palmitinsäure}$$
$$HO . \left(C_{30}\begin{cases}H_{30}\\ C_4H_3\end{cases}\right)C_2O_2, O \quad . \; . \quad \text{Oelsäure.}$$

enthält.

Die Spaltung der Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure durch Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat geschieht unter Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser des Kalihydrats, und ist demnach von Wasserstoffgasentwickelung begleitet.

Am zweckmässigsten bereitet man die Palmitinsäure nach dem von Stenhouse angegebenen Verfahren (Annalen der Chemie Bd. 36, S. 50) aus dem Palmöl, ein im Handel vorkommendes und zur Seifenbereitung vielfach benutztes Fett von butterartiger Consistenz, welches vorzugsweise aus palmitinsaurem und ölsaurem Lipyloxyd besteht, ausserdem gewöhnlich auch noch freie Palmitinsäure enthält, oder aus dem ebenfalls an palmitinsaurem Lipyloxyd sehr reichen chinesischem Pflanzentalg.

Man verseift das Palmöl durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge, löst die ausgesalzene und nach dem Erkalten abgenommene Seife in heissem Wasser und zersetzt sie durch verdünnte Salzsäure. Das so erhaltene und oben auf schwimmende Gemenge von Palmitinsäure und Oelsäure löst man, nachdem es sorgfältig mit Wasser gewaschen ist, in heissem Alkohol auf und lässt krystallisiren. Die Krystallmasse wird zwischen Fliesspapier stark gepresst, und dies Verfahren (Umkrystallisiren und Auspressen) acht- bis neunmal oder so oft wiederholt, bis man eine bei 62° C. schmelzende Säure erhält. Dies ist die reine Palmitinsäure. Die Oelsäure bleibt bei den wiederholten Krystallisationen in den alkoholischen Mutterlaugen aufgelöst.

Aus dem Hammelstalg, Rindstalg oder Menschenfett, welche vorzugsweise aus den Lipyloxydverbindungen der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure bestehen, gewinnt man nach Heintz (Lehrbuch der Zoochemie S. 430) reine Palmitinsäure auf folgende Weise: Man verseift die Fette durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge, zersetzt die gebildete Seife mit Salzsäure und befreit das erhaltene Säuregemisch durch Pressen möglichst von Oelsäure. Man löst darauf den festen Rückstand in wenig heissem Alkohol auf, lässt erkalten, und presst die fest gewordene Masse wiederum stark aus, was so oft zu wiederholen ist, bis alle Oelsäure entfernt ist. Die zurückgebliebene feste Säure wird nun in kochendem Alkokol gelöst und mit ²/₇ ihres Gewichts essigsaurem Baryt in gleichfalls kochender alkoholischer Lösung versetzt. Der beim Erkalten der Flüssigkeit sich absetzende Niederschlag, welcher den grössten Theil der Stearinsäure an Baryt gebunden enthält, wird abfiltrirt und gepresst. Aus den davon abgelaufenen vereinigten Flüssigkeiten fällt man das gelöste Säuregemisch, welches nun besonders reich an Palmitinsäure ist, durch einen Ueberschuss von essigsaurem Baryt vollständig aus, filtrirt diesen hauptsächlich aus palmitinsaurem Baryt bestehenden Niederschlag und scheidet daraus durch Kochen mit verdünnter Salzsäure die fette Säure ab. Man behandelt dieses letztere Säuregemisch nun noch einmal in derselben Weise wie vorhin, fällt nämlich wiederum einen Theil derselben aus heisser alkoholischer Lösung mit essigsaurem Baryt, und krystallisirt die in der abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit gebliebene Säure, die auf die eben beschriebene Weise wieder abgeschieden werden muss, so lange aus heissem Alkohol um, bis ihr Schmelzpunkt dadurch nicht mehr verändert wird. Liegt derselbe nicht bei 62° C., so muss man die sämmtlichen theils in Alkohol gelösten, theils in fester Form durch die letzte Operation des Umkrystallisirens erhaltenen Säureportionen wieder vereinigen und nochmals mit essigsaurem Baryt einer fractionirten Fällung unterwerfen. Der in Alkohol gelöst bleibende Theil liefert dann durch Umkrystallisiren die reine Palmitinsäure.

Ueber das chemische Verhalten der Palmitinsäure sind erst wenige Erfahrungen gesammelt. Beim anhaltenden Erhitzen auf 250° bis 300° C. an der Luft erfährt sie eine langsame Oxydation, wobei vielleicht 2 At.

Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff als Kohlensäure und Wasser austreten. Jedenfalls besitzt das Product, welches Schwarz als eine besondere Säure unter dem Namen Palmitonsäure (vergl. S. 950) beschrieben hat, einen viel niederen Schmelzpunkt als die Palmitinsäure. Die über das Herabgehen des Schmelzpunktes der Palmitinsäure nach dem Vermischen mit Myristinsäure oder Stearinsäure von Heintz gemachten interessanten Beobachtungen sind schon S. 939 aufgeführt.

Durch Chlor wird die feste Palmitinsäure nicht angegriffen, dagegen findet bei 100° C. eine sehr energische Einwirkung statt, Salzsäure entweicht und das chlorhaltige Product bleibt nachher auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig wie Oelsäure. Hierbei entstehen nach Frémy verschiedene mehr oder weniger Chlor enthaltende Säuren. Nachdem auf diese Weise 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Chlor ausgetauscht sind, hört die Einwirkung des Chlors fast ganz auf. Die so gewonnene vierfach gechlorte Palmitinsäure: $HO.C_{32}\left\{\begin{matrix}H_{27}\\Cl_4\end{matrix}\right\}O_3$, ist klebrig und besitzt noch die Sättigungscapacität der ursprünglichen Säure. Man erhält sie am besten durch Einleiten von Chlor in Palmitinsäure, die sich in heissem Wasser geschmolzen befindet, so lange noch davon absorbirt wird. Im Sonnenlichte geht die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor noch weiter, die resultirenden chlorreichen Producte sind feste Verbindungen von harzartiger Beschaffenheit.

Durch trockene Destillation von Palmitinsäure mit überschüssigem Kalkhydrat erhält man ein schnell erstarrendes flüssiges Destillat. Wird dasselbe in kochendem Alkohol gelöst, so scheidet sich daraus beim Erkalten eine Verbindung in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen ab, die bei 84° C. schmilzt, und eine solche Zusammensetzung hat, dass man sie als das Aceton der Palmitinsäure: $\left.\begin{matrix}C_{30}H_{31}\\C_{30}H_{31}\end{matrix}\right\}C_2O_2$, ansehen könnte.

Von den palmitinsauren Salzen sind folgende untersucht und auf gleiche Weise dargestellt wie die entsprechenden myristinsauren Verbindungen. Die Alkalisalze sind in wenig Wasser löslich, werden aber durch Zusatz von viel Wasser in freies Alkali und ein unlösliches saures Salz zerlegt.

Palmitinsaures Natron: $NaO.C_{32}H_{31}O_3$, scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung als gallertartige Masse ab, die bei hinreichender Menge von Alkohol nach längerem Stehen sich in blättrige Kryställchen umwandelt.

Palmitinsaurer Baryt: $BaO.C_{32}H_{31}O_3$, ist im trocknen Zustande ein weisses krystallinisches Pulver von starkem Perlmutterglanz. Unter dem Mikroskope erkennt man deutlich krystallinische Blättchen.

Palmitinsaure Magnesia: $MgO.C_{32}H_{31}O_3$, fällt als schneeweisses, sehr lockeres, krystallinisches Pulver nieder. Es ist in kochendem Alkohol löslich, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung fast voll-

ständig in kleinen mikroskopischen Blättchen wieder ab. Es schmilzt bei etwa 120° C., ohne sich zu zersetzen.

Palmitinsaures Bleioxyd: $PbO.C_{32}H_{31}O_3$, ist ein schneeweisses, aus kleinen mikroskopischen Schüppchen bestehendes Pulver, schmilzt zwischen 110° und 120° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen undurchsichtigen krystallinischen Masse.

Palmitinsaures Kupferoxyd: $CuO.C_{32}H_{31}O_3$, ist ein hell grünlich blaues Pulver, aus sehr kleinen mikroskopischen Blättchen bestehend. Beim allmäligen Erhitzen schmilzt es zu einer grünen Flüssigkeit, die bei nur wenig höherer Temperatur sich zerlegt.

Palmitinsaures Silberoxyd; $AgO.C_{32}H_{31}O_3$, fällt als ein vollkommen amorphes, weisses, höchst voluminöses, leichtes Pulver nieder welches im Tageslichte sich nicht schwärzt. Getrocknet erscheint es als eine voluminöse, lockere, leicht zusammenballende Masse.

Palmitinsaures Methyloxyd: $C_2H_3O, C_{32}H_{31}O_3$, ist eine feste fettige Substanz, die bei 28° C. schmilzt, bei 22° C. wieder erstarrt. Man erhält es nach Berthelot durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Methyloxydhydrat in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 200° bis 250° C.

Palmitinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{32}H_{31}O_3$, lässt sich nach Berthelot auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung gewinnen oder nach Heintz, indem man eine warme alkoholische Lösung von Palmitinsäure mit Salzsäuregas sättigt. Die beim Erkalten zuerst flüssig sich abscheidende Verbindung wird hernach fest. Um sie zu reinigen und von der freien Palmitinsäure zu befreien, löst man das abgetrocknete Product in kochendem Alkohol und versetzt die Flüssigkeit tropfenweise mit einer sehr verdünnten kochenden Lösung von kohlensaurem Natron. Die dadurch abgeschiedene ölige Flüssigkeit wird zur Entfernung des beigemengten palmitinsauren Natrons noch einige Male in kochendem Alkohol gelöst und dann jedesmal daraus mit wenig Wasser gefällt. Schliesslich trocknet man es im Exsiccator über Schwefelsäure.

Das palmitinsaure Aethyloxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt aber schon bei 24,2° (Heintz, nach Berthelot bei 21,5° C.). Es erstarrt nachher wieder zu einer blättrig krystallinischen Masse. Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung schiesst es bei einer Temperatur von 5° bis 10° C. in langen, flachen, oft vier Linien langen Nadeln an.

Palmitinsaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.C_{32}H_{31}O_3$, ist eine weiche, nach Berthelot bei 9° C., nach Duffy bei 13,5° C. schmelzende Substanz, welche man, wie die Methyloxydverbindung durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Amyloxydhydrat auf 250° C. erhält, oder dadurch, dass man palmitinsaures Lipyloxyd (Palmitin) mit einer nahezu äquivalenten Menge von Amyloxyd-Natron (Natrium-Amylat) kocht, dann mit einer Lösung von Chlorcalcium in Amyloxydhydrat versetzt und den Amylalkohol durch Erhitzen verjagt. Aus dem Rückstande lässt sich das ge-

bildete palmitinsaure Amyloxyd mit Aether ausziehen, und bleibt nach dessen Verdunstung rein zurück.

Palmitinsaures Lipyloxyd, neutrales: $(C_6H_5)O_3 . 3C_{32}H_{31}O_3$ (Palmitin), ist diejenige Verbindung, als welche die Palmitinsäure vorzugsweise in den Pflanzen- und Thierfetten auftritt. Es lässt sich jedoch nur aus wenigen derselben rein darstellen. Dazu eignen sich besonders das Palmöl und das chinesische Pflanzentalg. Aus ersterem erhält man es nach Stenhouse auf folgende Weise.

Das Palmöl wird zuerst zur Abscheidung des flüssigen Antheils zwischen Leinwand stark gepresst, der feste Rückstand sechs- bis siebenmal mit kochendem Alkohol behandelt, um die freie Palmitinsäure und Oelsäure zu entfernen, und dann das in heissem Akohol unlösliche Palmitin in heissem Aether gelöst. Aus dieser heiss filtrirten Lösung setz, sich das Palmitin beim Erkalten in kleinen Krystallen ab, die man zwischen Fliesspapier presst und nochmals aus Aether umkrystallisirt. Dies wird, um jede Spur von ölsaurem Lipyloxyd (Oleïn) zu entfernen, sechs- bis siebenmal wiederholt. Um allen Aether auszutreiben, erhält man es schliesslich im Wasserbade einige Zeit im Schmelzen.

Zur Gewinnung des Palmitins aus dem chinesischen Pflanzentalg giebt Maskelyne folgendes Verfahren an: Das geschmolzene Talg wird mit einer Mischung von Alkohol und Aether versetzt, die Masse hernach stark ausgepresst, und dies viele Male wiederholt. Die rückständige Masse wird alsdann erst aus einer heissen Mischung von Alkohol und Aether und hernach aus reinem kochenden Alkohol so oft umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bleibt.

Berthelot hat jenes Palmitin (Tripalmitin) künstlich aus Palmitinsäure und Glycerin dargestellt, und zwar durch achtstündiges Erhitzen des gleich zu beschreibenden zweifach basischen, palmitinsauren Lipyloxyds (des Monopalmitins) mit dem acht- bis 10fachen Gewicht Palmitinsäure auf 250° C. Um daraus die freie Palmitinsäure zu entfernen, wird die Masse in einem Kölbchen geschmolzen, mit ein wenig Aether versetzt und mit Kalkhydrat eine Viertelstunde lang auf 100° C. erhitzt. Man zieht das Ganze mit kochendem Aether aus, aus welchem sich dann beim Erkalten das Palmitin krystallinisch ausscheidet.

Das Palmitin ist ein durchaus neutraler, fester fetter Körper, in Wasser und Alkohol unlöslich. Auch absoluter Alkohol löst in der Siedhitze nur wenig davon und lässt das Gelöste beim Erkalten in weissen Flocken niederfallen. In kaltem Aether ist es schwer; in heissem sehr leicht löslich, und krystallisirt daraus in kleinen perlmutterglänzenden Nadeln (rhombischen Prismen?). Es schmilzt bei 48° C. (Stenhouse) und erstarrt beim Erkalten zu einer unkrystallinischen, halb durchsichtigen, wachsähnlichen Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt.

In Bezug auf den Schmelzpunkt des Palmitins hat Duffy die weiter unten beim Stearin ausführlicher zu besprechende interessante Beobach-

tung gemacht, dass es drei verschiedene Schmelzpunkte hat, dass das nach ihm bei 46° C. schmelzende und bei 45° C. erstarrende Palmitin, nachdem es bei 46° C. geschmolzen ist, wieder erstarrt, und dann erst wieder bei 61,7° C. schmilzt. Derselbe begründet damit die Annahme verschiedener Modificationen des Palmitins, wovon die eine bei 46° C., die andere bei 61,7° C. und noch eine dritte bei 62,8° C. schmilzt.

Durch Kochen mit Alkalien wird das Palmitin leicht verseift, d. h. in palmitinsaures Kali und Glycerin verwandelt. — Durch längeres Kochen mit starker Salpetersäure geht es zum grossen Theil in Bernsteinsäure über.

Einfach basisches palmitinsaures Lipyloxyd: $(C_6H$ [illegible] $\left\{\begin{array}{l}2\,C_{32}H_{31}O_3\\ HO\end{array}\right.$ (Dipalmitin), entsteht nach Berthelot durch 114stündiges Erhitzen einer Mischung von Glycerin und Palmitinsäure auf 100° C. Das Product wird auf die zuvor angegebene Weise mit Kalkhydrat und Aether behandelt. Aus der heissen ätherischen Lösung krystallisirt dann die Verbindung in kleinen mikroskopischen Blättchen aus. Sie schmilzt bei 59° C. und erstarrt bei 51° C. zu einer wachsartigen Masse.

Zweifach basisches palmitinsaures Lipyloxyd: $(C_6H$ [illegible] $\left\{\begin{array}{l}C_{32}H_{31}O_3\\ 2\,HO\end{array}\right.$ (Monopalmitin), hat Berthelot durch 24stündiges Erhitzen einer Mischung von Glycerin und Palmitinsäure auf 200° C. erhalten. Das gebildete feste Product wird hernach von dem darüber schwimmenden unveränderten Glycerin getrennt und auf die zuvor beschriebene Weise mit Kalihydrat und Aether behandelt. Das zweifach basische palmitinsaure Lipyloxyd scheidet sich aus der heissen ätherischen Lösung in weissen, neutral reagirenden, kurzen, mikroskopisch und concentrisch gruppirten Nadeln ab. Es schmilzt bei 58° C., erstarrt wieder bei 45° C. zu einer wachsähnlichen Masse. Die aus Aether krystallisirte und im Vacuum getrocknete Verbindung schmilzt erst bei 61° C.

Palmitinsaures Cetyloxyd: $C_{32}H_{33}O \,.\, C_{32}H_{31}O_3$, bildet den Hauptbestandtheil des Wallraths, ist aber darin noch gemengt mit Verbindungen des Cetyloxyds und anderer homologer basischer Oxyde mit Stearinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure, von denen es noch nicht vollständig hat getrennt werden können.

Palmitinsaures Melyloxyd: $C_{60}H_{61}O \,.\, C_{32}H_{31}O_4$ (Myricin), ist ein Bestandtheil des Bienenwachses. Behandelt man dieses wiederholt mit siedendem Alkohol, bis die ablaufende Flüssigkeit durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd nicht mehr gefällt wird, so erscheint der Rückstand als eine grünliche, unkrystallinische und bei 64° C. schmelzende Masse. Dies ist unreines Myricin. Man löst dasselbe nun in heissem Aether, am besten mit Zusatz einer geringen Menge Benzol und lässt erkalten; das palmitinsaure Melyloxyd scheidet sich

dann in federartigen Krystallen aus; durch Umkrystallisiren wird es rein erhalten. — Diese Aetherart ist krystallinisch, von der Festigkeit des Wachses, schmilzt bei 72° C. Sie wird von heisser verdünnter wässeriger Kalilauge kaum angegriffen, aber leicht durch concentrirte, besonders auch durch alkoholische Kalilauge verseift. Durch trockne Destillation wird das palmitinsaure Melyloxyd zerstört, wobei verschiedene fette Säuren, darunter Palmitinsäure, und hernach Kohlenwasserstoffe entstehen.

Margarinsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{34}H_{33}O_3 = HO . (C_{32}H_{33}) C_2O_2, O$. — Die Margarinsäure ist zuerst von Chevreul als eine besondere Säure beschrieben, und ihre Zusammensetzung später von Varrentrapp festgestellt worden. Es ist dies die bei 60° C. schmelzende fette Säure, welche man durch Verseifen des Baumöls, der Butter, des Menschen- und Gänsefettes, überhaupt aller derjenigen Fette erhält, in welchen Palmitinsäure vorhanden ist. In der neueren Zeit hat Heintz die unerwartete und interessante Beobachtung gemacht, dass Alles, was man bislang für Margarinsäure ansah, keine besondere Säure, sondern ein Säuregemenge ist. Es ist ihm nämlich gelungen, durch fractionirte Fällungen einer solchen, bei 60°C. schmelzenden Margarinsäure nach dem S. 944 angegebenen Verfahren zwei Säuren von verschiedenem Schmelzpunkte darzustellen, deren jede einen höheren Schmelzpunkt hat als jene Margarinsäure, nämlich die bei 69,2°C. schmelzende Stearinsäure und die bei 62°C. schmelzende Palmitinsäure, welche letztere bei weitem den Hauptbestandtheil jenes Säuregemisches ausmacht. Nach Heintz ist die Margarinsäure eine Mischung von 10 Thln. Stearinsäure und 90 Thln. Palmitinsäure, welche beide Säuren, wenn man sie in diesem Verhältnisse zusammenschmilzt, laut der S. 939 gegebenen Tabelle nicht nur denselben Schmelzpunkt (60°C.) wie die Margarinsäure zeigen, sondern auch wie diese nadlig krystallinisch erstarren. Es gelingt nicht, diese Mischung durch wiederholtes Umkrystallisiren allein in ihre Bestandtheile zu scheiden, noch überhaupt daraus eine Verbindung von höherem Schmelzpunkt zu gewinnen.

Der Name Margarinsäure ist gleichwohl beibehalten und neuerdings auf eine nach der Formel $HO . C_{34}H_{33}O_3$ zusammengesetzte fette Säure übertragen, welche von der früheren Margarinsäure einzelne abweichende Eigenschaften zeigt, auffallender Weise auch einen noch niedrigeren Schmelzpunkt hat.

Die gegenwärtig Margarinsäure genannte Verbindung ist die bei 52° bis 53°C. schmelzende Säure, welche man nach Becker aus dem Cetylcyanür auf dieselbe Weise erhält, wie man das Methylcyanür in Essigsäure überführt. Becker (Annalen der Chemie Bd. 102, S. 209) hat gefunden, dass, wenn man Cetylcyanür: $(C_{32}H_{33})Cy$ (s. d. unter den

Nachträgen), mehrere Tage anhaltend mit alkoholischer Kalilauge kocht, unter Ausgabe von Ammoniak eine Kaliseife entsteht, aus deren wässeriger Lösung, nach dem Verdampfen des Alkohols, Salzsäure eine fette Säure abscheidet. Dieselbe wird zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst, durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd in unlösliches Bleisalz verwandelt, dieses mit Alkohol mehrmals ausgewaschen und hernach wieder mit Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedene fette Säure, die Margarinsäure, mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 52° bis 53°C. und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen leicht zerreiblichen Masse. Sie ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen aus.

Es ist Becker nicht gelungen, den Schmelzpunkt dieser Margarinsäure durch fractionirte Fällungen ihrer alkoholischen Lösung mit essigsaurem Baryt zu erhöhen, noch überhaupt zu verändern, woraus hervorzugehen scheint, dass sie eine eigenthümliche Säure und kein Säuregemenge ist. Die Verbindungen der Margarinsäure, von welcher man schwierig grössere Quantitäten gewinnt, sind noch nicht untersucht.

Heintz hat jene Versuche wiederholt, dabei aber das Cyancetyl auf andere Weise, nämlich durch Erhitzen von cetyloxydschwefelsaurem Kali mit Cyankalium auf 200° C. (siehe Cetylcyanür in den Nachträgen) gewonnen. Dies ist vielleicht die Ursache, dass die aus diesem Cyancetyl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhaltene fette Säure sich anders verhielt, als Becker fand. Heintz hat nämlich gefunden, dass die durch Salzsäure gefällte, hernach an Baryt gebundene und aus diesem mit kochendem Aether gut ausgewaschenen Salze wiederum gefällte Säure bei 56,6°C. schmolz, und dass sich ihr Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren auf 57,4°C. erhöhte. Durch fractionirte Fällungen der heissen alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit essigsaurer Magnesia und Umkrystallisiren der verschiedenen Säureportionen gewann er daraus eine constant bei 66,2°C. und eine bei 59,9°C. schmelzende Säure, welche letztere die Zusammensetzung der Margarinsäure hatte, während die Zusammensetzung der ersteren der Formel $HO . C_{36}H_{35}O_3$ entsprach.

Es ist unmöglich, diesen widersprechenden Resultaten einen Anhaltspunkt abzugewinnen für Beantwortung der Frage, welche von jenen beiden Säuren mit den verschiedenen Schmelzpunkten (53°C. und 59,9°C.) die Margarinsäure sei. Diese Schwierigkeit wird dadurch noch vergrössert, dass jede der beiden angeblichen Margarinsäuren einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als die Zusammensetzung derselben erwarten lässt. Denn da die kohlenstoffärmere Palmitinsäure bei 62°C., die zunächst kohlenstoffreichere Stearinsäure bei 69,2°C. schmilzt, so sollte man für die Margarinsäure etwa den Schmelzpunkt von 65,5°C. erwarten.

Hierbei verdient noch ein Punkt Beachtung, welcher für den scheinbar abnormen, niedrigen Schmelzpunkt der Margarinsäure vielleicht nicht bedeutungslos ist. Nämlich alle bis jetzt bekannten festen fetten Säuren, von der Caprinsäure an bis zur Stearinsäure, entsprechen der allgemeinen Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$, sie bilden eine Reihe, deren Glieder um je C_4H_4 differiren, und diese sind es, deren Schmelzpunkte zugleich mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte steigen. Bemerkenswerther Weise ist von den dazwischen liegenden Gliedern von der allgemeinen Formel $C_{4n-2}H_{4n-2}O_4$ noch keines genau gekannt, welcher Umstand mehrfach schon auf die Vermuthung geführt hat, es möchte die Reihe der fetten Säuren, deren erste Glieder nach der Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ zusammengesetzt sind, später, etwa von der Caprinsäure an, in die Reihe von der Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ übergehen. Hierdurch würde also die Existenz der Säuren: $HO . C_{22}H_{21}O_3$, $HO . C_{26}H_{25}O_3$, $HO . C_{30}H_{29}O_3$ und $HO . C_{34}H_{33}O_3$ in Frage gestellt.

Abgesehen davon, dass eine Säure, die nach der letzteren Formel zusammengesetzt ist, aus dem Cyancetyl wirklich dargestellt ist, so liegt jedenfalls in dem Umstande, dass feste fette Säuren von jener Zusammensetzung in den Thier- und Pflanzenfetten bis jetzt noch nicht aufgefunden sind, kein Beweis gegen ihre Existenz. Es wäre nun aber denkbar, dass bei diesen intermediären Gliedern die Schmelzpunkte mit dem Atomgewichte oder Kohlenstoffgehalte in anderer Weise zunehmen, wie bei den nach der Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ zusammengesetzten Säuren. Wird ja auch das Essigsäurehydrat unter + 16°C. fest, während die benachbarten, um je 2 At. Kohlenstoff und Wasserstoff ärmeren Säuren, die Ameisensäure und Propionsäure, noch bei 0°C. flüssig bleiben. Wie man sieht, so lassen sich diesem Gegenstande verschiedene Gesichtspunkte abgewinnen, ohne dass wir jedoch durch derartige Speculationen um einen erheblichen Schritt weiter kommen. Das Experiment ist es, welches hier allein entscheidet.

Stearinsäure.

Die Stearinsäure kommt, an Lipyloxyd gebunden, in den meisten vegetabilischen und animalischen Fetten vor, und wird daraus durch ähnliche Processe wie die Palmitinsäure, Myristinsäure etc. abgeschieden. Besonders reich an Stearinsäure sind die härteren Fette, die sogenannten Talge, namentlich Hammeltalg und Rindstalg.

Zusammensetzung: $HO . C_{36}H_{35}O_3 = HO . (C_{34}H_{35})C_2O_2, O$. — Nach Heintz sind die von Francis in den Kokkelskörnern gefundene, Stearophansäure genannte Säure und die von Hardwick aus dem Oele von *Bassia latifolia* abgeschiedene feste fette Säure, welche derselbe Bassinsäure genannt hat, mit der Stearinsäure identisch.

Die Stearinsäure ist eine farblose, geruch- und geschmacklose, in

Wasser unlösliche feste fette Säure, die bei 69,2° C. schmilzt und beim Erkalten schuppig krystallinisch erstarrt. Sie löst sich leicht in Alkohol, besonders heissem, und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in grossen glänzenden Schuppen aus. Diese Lösung reagirt sauer. Aether löst die Stearinsäure noch leichter als Alkohol. Sie lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen in kleinen Quantitäten unverändert destilliren. In grösseren Mengen erhitzt, liefert sie verschiedene Zersetzungsproducte, darunter flüssige Kohlenwasserstoffe.

Man stellt die Stearinsäure am zweckmässigsten aus dem Hammeltalg dar, welches hauptsächlich aus stearinsaurem und palmitinsaurem Lipyloxyd besteht und ausserdem ölsaures Lipyloxyd enthält. Ihre Abscheidung und Reindarstellung gelingt am besten auf folgende Weise.

Hammelfett, durch Ausschmelzen von dem Zellgewebe befreit, wird durch kaustisches Kali verseift, die Seife durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene fette Säure in wenig heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann der grösste Theil der festen fetten Säuren aus, wohingegen die Oelsäure gelöst bleibt. Um nun diese letztere möglichst vollständig zu entfernen, wird die ganze erstarrte alkoholische Masse durch eine kräftige Presse abgepresst und mit dem festen Rückstande die nämliche Operation (Auflösen in wenig heissem Alkohol und Pressen der erkalteten Masse) noch einige Male wiederholt.

Das so gewonnene Säuregemenge, welches nun einen Schmelzpunkt von etwa 59° C. hat, wird nach dem S. 944 beschriebenen Verfahren weiter behandelt. Man löst es (4 Thle.) in einer grossen Menge kochenden Alkohols auf, und versetzt diese Lösung mit einer ebenfalls kochenden Auflösung von essigsaurer Magnesia (1 Thl.) in Alkohol. Das beim Erkalten sich abscheidende Magnesiasalz wird abgepresst und mit einer grossen Menge sehr verdünnter Salzsäure anhaltend gekocht. Die dadurch freigemachte, nach dem Erkalten erstarrte fette Säure wird dann wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant 69,2° C ist.

Ein älteres von Chevreul angegebenes Verfahren der Darstellung der Stearinsäure aus Hammeltalg beruht auf der Eigenschaft des neutralen stearinsauren Kalis oder Natrons, durch viel Wasser in freies Alkali und ein unlösliches saures Salz verwandelt zu werden. Man löst nach diesem Verfahren 1 Thl. der aus Hammeltalg gewonnenen Kaliseife in 6 Thln. kochenden Wassers auf und setzt dieser Lösung 45 Thle. kaltes Wasser zu. Es fällt dann vorzugsweise saures stearinsaures Kali, gemengt mit saurem palmitinsauren Kali, nieder. Die von demselben durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird auf ihr anfängliches Volumen eingedampft, genau mit Salzsäure neutralisirt und dann nochmals mit Wasser stark verdünnt. Der von Neuem gebildete Niederschlag von saurem stearinsauren und palmitinsauren Kali wird wiederum von der Flüssigkeit getrennt, und diese noch so oft auf die nämliche Weise behandelt, als durch Wasser noch ein Niederschlag entsteht. Die so gewonnenen

sauren Salze werden vereinigt, getrocknet und dann in 20 bis 24 Thln. kochenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten scheidet sich hauptsächlich saures stearinsaures Kali aus; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man es vollkommen rein. Durch heisse verdünnte Salzsäure scheidet man schliesslich aus seiner heissen wässerigen Lösung die Stearinsäure aus, die man noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends zu reinigen hat.

Die Stearinsäure bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen sogenannten Stearins, aus dem die Stearinkerzen bereitet werden, und ist darin nur noch mit Palmitinsäure und etwas Oelsäure gemengt. Die Gewinnung dieser unreinen Stearinsäure geschieht im Grossen fabrikmässig und sind dafür eine Menge von Methoden im Gebrauche. Als Material dient dazu vorzugsweise Rinder- und Hammeltalg. Alle diese Methoden gehen darauf hinaus, die fetten Säuren von dem Lipyloxyd zu trennen, und dann die Oelsäure so viel wie möglich auszuscheiden. Die Trennung von Lipyloxyd bewirkt man theils durch Verseifen, theils durch Zersetzung des Fettes mit Schwefelsäure, theils durch Erhitzen desselben mit Wasser auf circa 200° C.

Zum Verseifen der Fette für obigen Zweck bedient man sich nicht der Alkalien, sondern eines billigeren Materials, des Aetzkalkes, und zwar geschieht dies gewöhnlich so, dass man in grossen hölzernen, inwendig mit Blei ausgefütterten Kufen, welche über die Hälfte mit Wasser gefüllt sind, den Talg durch Einleiten von Wasserdämpfen schmilzt, darauf gelöschten und zu Milch zerrührten Kalk einträgt und unter beständigem Umrühren das Ganze durch einströmende Wasserdämpfe erhitzt. Nach einigen Stunden ist die Zersetzung beendet, und auf der Oberfläche schwimmt dann die gebildete, in Wasser unlösliche Kalkseife als eine graue krümliche Masse; dieselbe wird abgenommen und in einer zweiten, jener ähnlichen Kufe mit der angemessenen Quantität verdünnter Schwefelsäure übergossen. Die Zersetzung in schwefelsauren Kalk und die freien fetten Säuren geht rasch vor sich, wenn man in das Gemenge heisse Wasserdämpfe einleitet. Der schwefelsaure Kalk fällt zu Boden, und die fetten Säuren scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ein vollkommen klares Oel ab, welches man noch heiss in Formen bringt und darin erkalten lässt.

Viel rascher geht nach Pelouze die Verseifung der Fette durch Kalk vor sich, wenn man den Talg mit etwa $^1/_6$ seines Gewichtes fein gepulverten Kalkhydrats mischt und auf 220° bis 250° C. erhitzt. Man erhält dann eine härtere, leicht zu pulverisirende und schön weisse Seife, und die mit verdünnter Schwefelsäure daraus abgeschiedene fette Säure ist ebenfalls sehr weiss und rein.

Die Abscheidung der fetten Säuren aus dem Hammel- und Rindstalg durch Erhitzen mit Wasser über 200° C. beruht auf dem schon S. 817 besprochenen Verhalten der Fette, bei dieser hohen Temperatur unter Aufnahme von Wasser in die Hydrate der fetten Säuren und Gly-

cerin zu zerfallen. Bewirkt man diese Zersetzung der Fette durch überhitzten Wasserdampf in einer mit Vorlage versehenen Retorte oder einer ähnlichen Vorrichtung, so destilliren die fetten Säuren zugleich mit dem Glycerin in diese Vorlage über; sie sind dann frei von allen Unreinigkeiten der Fette, die in der Retorte zurückbleiben.

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure wird nach dem Erstarren zerkleinert, in wollene Tücher eingeschlagen und darin mittelst einer hydraulischen Presse stark gepresst, wobei ein gefärbtes Oel abfliesst, welches grösstentheils aus Oelsäure besteht, zugleich aber noch Stearinsäure und Palmitinsäure (etwa 10 bis 15 Proc.) beigemengt enthält. Der Presskuchen, welcher noch immer reich an Oelsäure ist, wird zerkleinert und, in Tüchern zwischen warme Platten geschichtet, nochmals stark ausgepresst. Die Oelsäure fliesst dann grösstentheils ab und enthält zugleich Palmitinsäure in Auflösung.

Die so gewonnene rohe Stearinsäure wird bei gelinder Wärme geschmolzen und erstarrt beim Erkalten zu einer blendend weissen, perlmutterglänzenden, alabasterartig durchscheinenden Masse von stark krystallinischem Gefüge. Dieses Product wird unmittelbar zur Erzeugung der Stearinkerzen benutzt, aber gewöhnlich noch, um ihm die seiner Verarbeitung zu Kerzen hinderliche krystallinische Textur zu nehmen, mit etwas Wachs und anderen Zuthaten versetzt. Aus diesem Grunde eignet sich die Substanz der fertigen Stearinkerzen nicht zur Darstellung chemisch reiner Stearinsäure, wozu man aber mit Vortheil die rohe fabrikmässig bereitete Stearinsäure benutzt. Man braucht dieselbe nur mehrere Male aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, um bei 69,2° C. schmelzende reine Stearinsäure in ziemlicher Menge zu erhalten.

Verwandlungen der Stearinsäure. Bei der trocknen Destillation der Stearinsäure geht der grösste Theil derselben unverändert über. Die übrige Menge erfährt eine Zersetzung, die sich jedoch nicht durch eine einfache Zersetzungsgleichung ausdrücken lässt, da hierbei mehrere Zersetzungsprocesse neben einander herlaufen (Heintz in Poggend. Annalen der Physik Bd. 94, S. 272 ff.). Einerseits nämlich findet eine Spaltung der Stearinsäure statt in Essigsäure, Buttersäure und andere fette Säuren, und in Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_n, welche letztere Gemengtheile sowohl der festen wie der flüchtigen flüssigen und auch der gasförmigen Producte ausmachen. Andererseits zerfällt die Stearinsäure in Kohlensäure, Wasser und verschiedene Acetone, die zunächst vom Aceton der Stearinsäure, dem Stearon, deriviren, welches letztere sich sowohl in dem festen Destillat, wie auch unter den Destillationsrückständen findet, und welches durch secundäre Zersetzung neben den kohlenstoffärmeren Acetonen verschiedene Kohlenwasserstoffe liefert. Diese Zersetzungsprocesse lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$1)\quad HO\,.\,C_{36}H_{35}O_3 = HO\,.\,C_nH_{n-1}O_3 + C_{36-n}H_{36-n};$$

$$2)\quad 2(HO\,.\,C_{36}H_{35}O_3) = \left.\begin{matrix}C_{34}H_{35}\\C_{34}H_{35}\end{matrix}\right\}C_2O_2 + 2\,HO + C_2O_4;$$

$$3)\quad \left.\begin{matrix}C_{34}H_{35}\\C_{34}H_{35}\end{matrix}\right\}C_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\C_nH_{n+1}\end{matrix}\right\}C_2O_2 + 2\,(C_{34-n}H_{34-n}).$$

Eine ganz ähnliche Zersetzung wie die Gleichung 2) ausdrückt, erährt die Stearinsäure durch trockne Destillation ihres Kalksalzes, wobei ie nämlich in kohlensauren Kalk und Stearon zerfällt, welches dann pariell in derselben Weise sich weiter zerlegt, wie die Gleichung 3) auspricht, nämlich in verschiedene Acetone von niedererem Atomgewichte und liverse Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_n.

Wasserfreie Phosphorsäure entzieht der Stearinsäure Wasser ınd verwandelt sie nach **Erdmann** in eine spröde, leicht zerreibliche, ast ganz unkrystallinische indifferente Substanz von der Zusammensetzung $C_{36}H_{34}O_2$, welche zwischen 54° und 60° C. schmilzt, in Alkohol, selbst kochendem, fast unlöslich ist, in Aether dagegen sich leicht löst. Man erhält dieselbe durch Zusammenschmelzen von Stearinsäure und wasserfreier Phosphorsäure im Wasserbade. Wird hernach das Product mit kochendem Wasser behandelt, so sieht man auf der Oberfläche eine gelatinöse Masse sich ausscheiden, der man durch Erhitzen mit Kalilauge, wovon jene Substanz nicht verändert wird, die noch beigemengte freie Stearinsäure entzieht. Das ungelöst bleibende dicke und bräunliche Oel wird heiss abgehoben und noch mit kochendem Alkohol behandelt. Die Verbindung hat nach dem Erkalten die obigen Eigenschaften, doch ist es schwer, sie vollkommen farblos zu erhalten.

Wird Stearinsäure mit Salpetersäure kurze Zeit gekocht, so erfährt sie eine partielle Oxydation, wobei geringe Mengen kohlenstoff- und wasserstoffärmerer fetter Säuren gebildet werden, welche bewirken, dass der Schmelzpunkt der wieder erstarrten Säure beträchtlich sinkt. Dass hierlurch nicht, wie man früher glaubte, die ganze Menge der Stearinsäure n eine Säure von niederem Atomgewicht (Palmitinsäure) verwandelt wird, ergiebt sich nach **Heintz** daraus, dass ein so gewonnenes, bei etwa 30° C. schmelzendes Product durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol eine beträchtliche Menge von reiner Stearinsäure mit 69,2° C. Schmelzpunkt liefert. — Wird das Kochen mit starker Salpetersäure anhaltend fortgesetzt, so geht die Stearinsäure unter Entbindung starker rother Dämpfe in verschiedene flüchtige fette Säuren, welche überdestilliren, und n Säuren der Bernsteinsäurereihe über (Korksäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure), welche in der Retorte zurückbleiben.

Chlor und **Brom** wirken nur langsam auf Stearinsäure ein. Leitet man über dieselbe, während sie im Wasserbade geschmolzen erhalten wird, einen Strom von trocknem Chlorgas, so wird sie zuerst dünnflüssig wie Wasser, später nimmt sie wieder eine dicklichere Beschaffenheit an, und wird zähe wie Gummi, zuletzt verwandelt sie sich in eine gelbliche

harzähnliche Substanz, die nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, leicht zu pulvernden Masse erstarrt. Dieses Product enthält auf 36 At. Kohlenstoff etwa 10 At. Chlor, und lässt sich als zehnfach gechlorte Stearinsäure betrachten. Doch ist zu seiner Bildung zwei- bis dreiwöchentliches Einleiten von Chlor nöthig. Diese chlorhaltige Säure ist in Alkohol löslich, reagirt in dieser Lösung sauer, und giebt mit Blei, Baryt etc. unlösliche Salze. Auch das Kalisalz ist in kaltem Wasser unlöslich, aber in heissem Alkohol löslich.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch auf Stearinsäure ein, und giebt damit unter beträchtlicher Wärmeentwickelung ein farbloses Liquidum, welches sich rasch färbt und zuletzt stark schwärzt. Beim Erhitzen giebt dasselbe Salzsäure aus, und nebst etwas Wasser destillirt unveränderte Stearinsäure, ein Kohlenwasserstoff und ein in Alkohol wenig lösliches Product von nicht ermittelter Zusammensetzung über.

Durch Behandlung von wasserfreiem stearinsauren Kali mit Phosphoroxychlorid erhält man wasserfreie Stearinsäure, die aber vom Stearinsäurehydrat nicht gut zu trennen ist.

Stearinsaure Salze. Von den stearinsauren Metallsalzen sind nur die mit alklischer Basis im Wasser löslich, und diese theilen mit den palmitinsauren Verbindungen die Eigenschaft, durch Verdünnung mit viel Wasser zerlegt zu werden in freies Alkali und ein unlösliches saures Salz. Die übrigen unlöslichen Salze werden gerade so wie die entsprechenden palmitinsauren Verbindungen durch doppelte Zersetzung erhalten.

Stearinsaures Kali: $KO . C_{36} H_{35} O_3$, erhält man leicht durch Auflösen von Stearinsäure in kochender Kalilauge. Die gebildete Kaliseife scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Klumpen aus; sie wird von der Kalilauge abgepresst und dann in dem 15- bis 20fachen Gewicht heissem Alkohol gelöst, woraus sie beim Erkalten sich krystallinisch abscheidet. Man wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol aus, presst und trocknet.

Will man das Salz chemisch rein darstellen, so verfährt man nach Heintz am besten so, dass man in die kochende alkoholische Auflösung der Stearinsäure eine siedende wässerige Lösung von reinem kohlensaurem Kali einträgt, welches letztere im Ueberschuss angewandt werden muss, dass man alsdann die Lösung im Wasserbade zur vollkommnen Trockne verdampft, und den Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol auszieht. Die durch einen heisen Wasserbadtrichter abfiltrirte Lösung setzt beim Erhalten das reine Salz krystallinisch ab.

Dieses neutrale stearinsaure Kali ist eine weisse, glänzende, fettig sich anfühlende Masse von schwach alkalischem Geschmack; schmilzt bei 100° C. Mit 10 Thln. Wasser vermischt, schwillt es allmälig zu einer schleimigen Masse auf, welche bei 99° C. zu einer klaren Flüs-

sigkeit zergeht, die beim Erkalten wieder schleimige Beschaffenheit annimmt. Die heisse Auflösung in einer noch geringeren Menge Wasser erstarrt beim Erkalten zu einer steifen Gallerte. Wird die Auflösung des Salzes in 10 bis 20 Thln. kochenden Wassers mit gegen 1000 Thln. Wasser verdünnt, so erfährt es die schon oben erwähnte Zersetzung in freies Kalihydrat, welches im Wasser gelöst bleibt, und saures stearinsaures Kali, welches in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen niederfällt. Eine gleiche Zersetzung erleidet die alkoholische Lösung des neutralen Salzes beim Uebergiessen mit einer bedeutenden Menge Wasser.

In Wasser, welches Salze, z. B. Chlornatrium oder kohlensaures Kali, gelöst enthält, ist das stearinsaure Kali unlöslich, und kann daher aus seiner heissen wässerigen Lösung durch soche Salze, wie man sagt, ausgesalzen werden, worauf die ausgeschiedene Seife sich auf die Oberfläche der schwereren Salzlösung erhebt.

Das neutrale stearinsaure Kali erfordert von kochendem wasserfreien Alkohol 6²/₃ Theile zur Auflösung, von 93grädigem, 66° C. heissem Alkohol 10 Theile. Diese bei 66° C. gesättigte alkoholische Lösung wird bei 55° C. unklar, und gesteht bei 38° C. 100 Thle. kalter Alkohol lösen nur 0,432 Thle. des Salzes. Von Aether wird selbst bei Siedhitze nur eine geringe Menge davon gelöst. Das Aufgelöste ist das saure Salz.

Saures stearinsaures Kali: $KO . C_{36}H_{35}O_3 + HO . C_{36}H_{35}O_3$, fällt, wie zuvor bemerkt, beim Verdünnen der heissen wässerigen Lösung des neutralen Salzes mit sehr viel Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen nieder; auf ein Filter gebracht, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in kleinen silberglänzenden, geruchlosen, zart sich anfühlenden Krystallschuppen. Es schmilzt nicht bei 100° C. Von kaltem Wasser wird es nicht gelöst, noch verändert; 100 Thle. kochender absoluter Alkohol nehmen davon 27 Theile auf, behalten aber bei 24° C. nur noch 0,36 Theile gelöst. Wird das saure Salz mit 1000 Thln. Wasser gekocht, so entsteht eine milchige Flüssigkeit, welche neutrales Salz aufgelöst und ein noch mehr saures Salz (vierfach stearinsaures Kali) suspendirt enthält. Diese Flüssigkeit wird bei gegen 75° C. weniger unklar, fängt aber bei 67° C. wieder an sich stark zu trüben, welche Trübung bei 24° C. das Maximum erreicht.

Jenes angeblich vierfach stearinsaure Kali, welches beim Filtriren der heissen wässerigen Flüssigkeit auf dem Filter zurückbleibt, schmilzt in kochendem Wasser zu einem Oel, das beim Erkalten erstarrt, dann in kaltem Wasser stark aufschwillt, und beim Kochen mit Alkohol in einfach saures Salz und freie Stearinsäure zerfällt, die in dem Alkohol gelöst bleibt.

Stearinsaures Natron: $NaO . C_{36}H_{35}O_3$, stellt man nach Heintz chemisch rein dar dadurch, dass man in die heisse alkoholische Lösung der Stearinsäure nach und nach eine concentrirte wässerige Lösung von reinem kohlensauren Natron eintröpfelt, bis kein Aufbrausen mehr statt-

findet und letzteres Salz im Ueberschuss vorhanden ist. Man dampft alsdann die Lösung unter Zusatz von etwas Wasser im Wasserbade zur Trockne ein, und kocht den trocknen, fein gepulverten Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Die vom ungelöst gebliebenen kohlensauren Natron im Wasserbadtrichter heiss abfiltrirte alkoholische Lösung wird nun mit dem achten Theil kochenden Wassers versetzt und erkalten gelassen. Dabei scheidet sich der grösste Theil des stearinsauren Natrons als gallertartige Masse ab. Mit diesem Zusatz von Wasser wird bezweckt, die geringen Mengen von kohlensaurem Natron, welche etwa in die alkoholische Lösung übergegangen sein könnten, nach dem Erkalten derselben darin zu erhalten. Das ausgeschiedene stearinsaure Natron wird durch feine Leinwand geseiht und mit dem Filter stark ausgepresst, worauf man es schliesslich bei 120° bis 130° C. trocknet. Das so bereitete Salz dient am besten zur Darstellung der übrigen unlöslichen stearinsauren Verbindungen.

Man kann das stearinsaure Natron auch aus dem Kalisalze durch Kochen mit Kochsalzlösung gewinnen, wobei in Folge der grösseren Verwandtschaft des Kaliums zum Chlor ein Austausch des Kaliums gegen Natrium stattfindet und Chlorkalium in der Mutterlauge bleibt. Die auf diese Weise bewirkte Umwandlung der Kaliseifen überhaupt in die Natronseifen wird das „Aussalzen" genannt. Dabei bewirkt zugleich das gelöst bleibende Chlorkalium nebst dem überschüssigen Kochsalz die Ausscheidung des in dieser Salzlösung unlöslichen stearinsauren Natrons.

Das stearinsaure Natron unterscheidet sich vom stearinsauren Kali durch grössere Härte und Festigkeit, wie überhaupt die Natronseifen in dieser Beziehung die Kaliseifen übertreffen, weshalb auch jene vorzugsweise im täglichen Leben Anwendung finden. Es bildet den Hauptbestandtheil unserer gewöhnlichen festen Waschseifen.

Das aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten als gallertartige Masse sich ausscheidende stearinsaure Natron verwandelt sich beim längeren Stehen in kleine glänzende, halbdurchsichtige Blätter bildende Krystalle, die anfangs geschmacklos zu sein scheinen, hernach aber alkalisch schmecken. Es ist luftbeständig, schmilzt in höherer Temperatur und wird von kaltem Wasser nur sehr langsam und wenig verändert. In 10 Theilen kochenden Wassers löst es sich zu einer dicken, halbdurchsichtigen Masse, die bei 62° C. erstarrt und undurchsichtig wird. Mit weiteren 10 Thln. Wasser gekocht, löst es sich auf und kann filtrirt werden. Gegen ein Uebermaass von kaltem Wasser verhält sich diese Lösung gerade so wie das Kalisalz, dasselbe bewirkt die Ausscheidung von saurem stearinsauren Natron und behält freies Natron gelöst.

Das stearinsaure Natron bedarf von siedendem 93grädigen Alkohol 20 Thle. zur Lösung. Diese Auflösung fängt bei 70° C. an unklar zu werden, und gesteht dann zu einer Gallerte, die sich zuletzt in schö-

glänzende Krystalle verwandelt. 100 Thle. Alkohol von 10° C. können nicht mehr als 0,2 Thle. davon gelöst behalten. Auch Aether löst äusserst wenig davon auf.

Das saure stearinsaure Natron: $NaO . C_{36}H_{35}O_3 + HO . C_{36}H_{35}O_3$, auf die angegebene Weise durch Fällen der heissen wässerigen Lösung des neutralen Salzes mit 200 bis 300 Thln. Wasser erhalten, bildet nach dem Trocknen ein weisses, geschmack- und geruchloses, im Wasser unlösliches, in heissem Alkohol leicht lösliches Pulver. Seine alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier.

Stearinsaures Ammoniumoxyd entsteht, wenn man fein zertheilte Stearinsäure einer Atmosphäre von Ammoniakgas so lange aussetzt, als noch von diesem Gase absorbirt wird. Das Salz ist weiss, fast geruchlos, alkalisch schmeckend und in einer Atmosphäre von Ammoniak sublimirbar. Bei dieser Sublimation giebt es einen Theil seines Ammoniaks aus, nimmt dasselbe aber beim Erkalten wieder auf. In Luft enthaltenden Gefässen erhitzt, entwickelt es zuerst Ammoniak und später erhält man ein brenzliches Sublimat.

Man erhält das Salz auch durch anhaltendes Digeriren von krystallisirter Stearinsäure mit starkem wässerigen Ammoniak. Es besitzt dann die Form der Säure, ist in der Ammoniakflüssigkeit ganz unlöslich. Wird dasselbe in eine grössere Menge siedendes Wasser eingetragen, so entsteht eine Lösung, die beim Erkalten saures Salz in feinen perlmutterglänzenden Schuppen absetzt.

Stearinsaurer Baryt: $BaO . C_{36}H_{35}O_3$, entsteht durch Fällen der heissen alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit heisser Chlorbaryumlösung, oder auch wenn man eine heisse alkoholische Lösung von Stearinsäure mit einer concentrirten heissen wässerigen Lösung von essigsaurem Baryt im Ueberschuss versetzt. Im letzteren Falle scheidet es sich beim Erkalten der Flüssigkeit, wenn sie hinreichend verdünnt war, in krystallinischen Blättchen ab. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, besitzt im trocknen Zustande Perlmutterglanz, zersetzt sich beim Erhitzen, ehe Schmelzung eintritt.

Der stearinsaure Strontian und Kalk sind dem vorigen Salze in jeder Beziehung ähnlich.

Stearinsaure Magnesia: $MgO . C_{36}H_{35}O_3$, fällt als weisses, sehr lockeres Pulver nieder, wenn man eine heisse alkoholische Lösung der Stearinsäure mit Ammoniak übersättigt, mit Salmiak vermischt und dann mit einem Ueberschuss einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia versetzt. Der Niederschlag wird zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, und zuletzt aus heissem Alkohol, worin das Salz ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Es setzt sich beim Erkalten dieser Lösung in zarten krystallinischen Blättchen ab, die im trocknen Zustande ein sehr lockeres, feines, leichtes, blendend weisses Pulver darstellen. Es ist

in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich, schmilzt in der Hitze, bevor es sich zersetzt.

Stearinsaures Bleioxyd: $PbO . C_{36}H_{35}O_3$, erhält man als schneeweisses amorphes Pulver durch Fällung der heissen alkoholischen Lösung von stearinsaurem Natron mit einer heissen wässerigen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das trockne Salz schmilzt bei etwa 125° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt wieder beim Erkalten zu einer weissen undurchsichtigen und unkrystallinischen Masse.

Stearinsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{36}H_{35}O_3$, wie das Bleisalz mittelst schwefelsauren Kupferoxyds gewonnen, ist ein hellblaues, voluminöses, amorphes Pulver, schmilzt bei höherer Temperatur zu einer grünen Flüssigkeit, die sich bei wenig steigender Hitze leicht zersetzt.

Stearinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{36}H_{35}O_3$, wie das Bleisalz mittelst salpetersauren Silberoxyds dargestellt, ist ein voluminöser, amorpher, weisser Niederschlag, der am Tageslichte sich nicht schwärzt. Getrocknet bildet es ein voluminöses, lockeres, sich leicht zusammenballendes Pulver.

Stearinsaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{36}H_{35}O_3$, entsteht nach Lassaigne, wenn man eine Mischung von 1 Thl. Stearinsäure, 2 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Schwefelsäure eine halbe Stunde lang digerirt, es scheidet sich dabei auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ein krystallinisches, halb durchscheinendes Fett ab. Es ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 85° C.

Stearinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{36}H_{35}O_3$, erhält man am besten durch Einleiten von trocknem salzsauren Gas in eine kochende alkoholische Lösung von Stearinsäure; es scheidet sich beim allmäligen Erkalten der sauren Flüssigkeit auf der Oberfläche derselben zuerst als Oel ab, welches hernach fest wird. Zur Entfernung der etwa noch anhaftenden Stearinsäure wäscht man das Product mit kaltem Alkohol ab, löst es darauf in kochendem Alkohol und tröpfelt in diese Lösung allmälig eine verdünnte kochende wässerige Lösung von kohlensaurem Natron. Der Stearinsäureäther scheidet sich dann wieder ölartig ab. Man löst nochmals in Alkohol und fällt ihn daraus durch wenig Wasser.

Die so gereinigte und hernch getrocknete Verbindung schmilzt bei 33,7° C., und bildet nach dem Erkalten eine auf der Oberfläche und im Bruch krystallinische Masse, die anfangs weich ist, aber bald hart und spröde wird.

Stearinsaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O . C_{36}H_{35}O_3$, auf gleiche Weise wie die Aethyloxydverbindung dargestellt, bildet eine halb durchscheinende weisse Masse, schmilzt bei 25,5° C., ist in heissem Alkohol und Aether leicht löslich, und setzt sich daraus beim Erkalten gallertartig ab. Wässerige Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf, von alkoholi-

scher Kalilauge wird es leicht in stearinsaures Kali und Amylalkohol umgewandelt.

Stearinsaures Lipyloxyd, neutrales: $(C_6 H_5) O_3 . 3 C_{36} H_{35} O_3$ (**Stearin; Tristearin**). Diese salzartige Verbindung, welche gewöhnlich kurzweg mit dem Namen Stearin bezeichnet wird, ist ein Bestandtheil fast aller Fette, und besonders in den festen Fetten, den sogenannten Talgen, in reichlicher Menge enthalten. Zu den an Stearin reichsten Fetten gehört das Hammeltalg. Dasselbe enthält ausserdem noch palmitinsaures, myristinsaures und ölsaures Lipyloxyd. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das Stearin aus einem der natürlichen Fette rein abzuscheiden, namentlich nicht von dem Palmitin zu trennen. — Lecanu hat ein solches noch Palmitin enthaltendes Stearin aus Hammelfett auf folgende Weise dargestellt.

Hammeltalg wird in einem Glaskolben mit weiter Oeffnung im Wasserbade geschmolzen, darauf der Kolben aus dem Bade herausgenommen und das geschmolzene Talg mit einer gleichen Gewichtsmenge Aether vermischt. Das Ganze wird dann gut durchgeschüttelt, hierauf noch mit der doppelten Menge Aether versetzt, wieder geschüttelt, und dies so oft wiederholt, bis man eine Masse erhält, die nach dem Erkalten die Consistenz von Schmalz hat. Der Aether löst vorzugsweise das ölsaure und palmitinsaure Lipyloxyd, aber nur wenig Stearin auf, welches in der breiartigen Masse körnig suspendirt bleibt. Dieses wird zunächst durch gelindes Pressen zwischen Leinewand von dem grössten Theile der gelösten Verbindungen befreit, dann zwischen vielfach zusammengelegtes Fliesspapier von Neuem und so lange stark gepresst, bis es neuen Lagen von Papier keine Fettflecke mehr ertheilt. Man gewinnt so ohngefähr $^1/_5$ vom Gewicht des angewandten Talgs an rohem Stearin, dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Aether auf 62° C. steigt. Es ist Duffy gelungen, durch 32 Mal wiederholtes Umkrystallisiren den Schmelzpunkt auf 64° C. zu erhöhen.

Das so bereitete Stearin von 62° bis 64° C. Schmelzpunkt besitzt folgende Eigenschaften. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt, bildet es perlmutterglänzende Schuppen. Nach dem Schmelzen und Erkalten erstarrt es zu einer amorphen, dem weissen Wachs ähnlichen Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. In 30procentigem Alkohol ist es unlöslich. Siedender Alkohol von 97 Proc. löst es auf; das Aufgelöste scheidet sich aber beim Erkalten in schneeweissen amorphen Flocken fast vollständig wieder ab. In siedendem Aether löst es sich, wie schon bemerkt, in reichlicher Menge, in kaltem Aether dagegen nur äusserst wenig, so dass aus der heissen ätherischen Lösung fast Alles auskrystallisirt. Bei der trocknen Destillation giebt es die Zersetzungsproducte der Stearinsäure und des Glycerins (Acroleïn).

Dass das auf jene Weise aus Hammelfett bereitete Stearin nicht reines stearinsaures Lipyloxyd ist, geht schon daraus hervor, dass die aus einem solchen Stearin durch Verseifung erhaltene Säure nicht den

Schmelzpunkt der Stearinsäure (69,2° C.), sondern einen viel niedrigern Schmelzpunkt hat, ja dass selbst das durch 32maliges Umkrystallisiren aus Aether von Duffy dargestellte Stearin mit 64° C. Schmelzpunkt, nach dem Verseifen eine Säure gab, die bei 66,5° C. schmolz.

Wir verdanken Berthelot die Kenntniss des wirklich chemisch reinen Stearins, welches er aus Stearinsäure und Glycerin künstlich zusammenzusetzen gelehrt hat. Dies gelingt auf die Weise, dass man das unten beschriebene zweifach basische stearinsaure Lipyloxyd mit dem funfzehn- bis zwanzigfachen Gewicht Stearinsäure drei bis acht Stunden lang auf 270° C. erhitzt. Um das Product von der freien Stearinsäure zu befreien, wird es geschmolzen, mit etwas Aether versetzt, darauf mit festem Kalkhydrat vermischt und damit 1/4 Stunde lang auf 100° C. erhitzt, wobei die freie Stearinsäure in stearinsauren Kalk übergeht. Man zieht alsdann das neutrale stearinsaure Lipyloxyd mit siedendem Aether aus, lässt die heiss filtrirte Lösung erkalten, presst die beim Erkalten fast vollständig sich abscheidende Verbindung aus und befreit sie durch gelindes Erwärmen vollständig vom Aether.

Das so bereitete chemisch reine Stearin besitzt fast alle die oben angegebenen Eigenschaften der aus Hammeltag abgeschiedenen Verbindung, nur sein Schmelzpunkt liegt beträchtlich höher, nämlich, wie Heintz beobachtet hat, bei 71,6° C. Heintz hat ausserdem gefunden, dass die aus diesem Stearin durch Verseifung gewonnene Säure wieder den Schmelzpunkt der reinen Stearinsäure zeigt, die zur Darstellung jenes Stearins diente.

Wir entnehmen aus der Thatsache, dass das aus den natürlichen Fetten abgeschiedene Stearin bei höchstens 64° C. flüssig wird, während das reine Stearin erst bei 71,6° C. schmilzt, einen weiteren Beweis dafür, dass ersteres nicht reines Stearin ist, sondern noch andere Lipyloxydverbindungen beigemengt enthält.

Bei dem aus Hammeltalg bereiteten Stearin hat Heintz zuerst die interessante Beobachtung gemacht, dass dasselbe schon bei einer Temperatur von 52° C. vollständig durchsichtig wird, dann bei steigender Temperatur die frühere Undurchsichtigkeit wieder gewinnt, und endlich bei 62° C. schmilzt. Duffy hat später beobachtet, dass dieses Stearin bei 52° C. wirklich flüssig wird, und dass es ausser diesem ersten und dem zweiten Schmelzpunkte (bei 62° C.) noch einen dritten Schmelzpunkt hat von ohngefähr 66° C. Er schliesst hieraus, dass das Stearin wie das Palmitin (s. d. S. 956) in drei verschiedenen Modificationen auftrete. Bei Wiederholung dieser Versuche mit chemisch reinem Stearin, nach Berthelot's Vorschrift aus reiner Stearinsäure und Glycerin bereitet, hat nun Heintz gefunden, dass auch das reine Stearin verschiedene, aber nur zwei Schmelzpunkte hat, dass es nämlich zuerst bei 55° C. flüssig wird, dann bei langsam steigender Wärme erstarrt und undurchsichtig wird, und schliesslich wieder bei 71,6° C. schmilzt. Wird das bei 71,6° C. geschmolzene Stearin nicht weiter als nur 1° C. über diese Temperatur erhitzt und dann langsam erkalten lassen, so erstarrt es schon bei gegen

[7]0° C.; wird es dagegen 4 bis 5 Grade über jene Schmelztemperatur, also [a]uf ungefähr 76° C. erhitzt, und dann rasch abgekühlt, so wird es erst bei etwa 55° C. wieder fest.

Nachdem Heintz durch einen besondern Versuch bewiesen hat, dass [d]as Schmelzen des Stearins bei 55° C. nicht von einer vorübergehenden [U]mwandlung desselben in das bei 58° C. schmelzende einfach basische [s]tearinsaure Lipyloxyd und Stearinsäure die Folge ist, da diese bei jener [T]emperatur überhaupt nicht eintritt, so bleibt vor der Hand nichts übrig [a]ls anzunehmen, das es von Stearin zwei isomerische Modificationen giebt, [d]ie sich bei gleicher Zusammensetzung durch verschiedene Schmelzpunkte, [v]ielleicht auch noch durch andere physikalische Eigenschaften von ein[a]nder unterscheiden.

Einfach basisches stearinsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix} 2\,C_{36}H_{35}O_3 \\ HO \end{matrix}\right.$ (Distearin). Diese Verbindung ist eben so wie die nächstfolgende bis jetzt noch nicht in den Thier- und Pflanzenfetten nachgewiesen, sondern nur künstlich bereitet. Man erhält sie nach Berthelot, wenn man eine Mischung gleicher Theile Stearinsäure und Glycerin 114 Stunden lang auf 100° C., oder 7 Stunden hindurch auf 275° C. erhitzt, oder auch durch dreistündiges Erhitzen von 1 Thl. zweifach basischem stearinsauren Lipyloxyd mit 3 Thln. Stearinsäure auf 260° C., oder endlich durch 24stündiges Erhitzen von neutralem stearinsauren Lipyloxyd mit überschüssigem Glycerin auf 200° C.

Das nach der einen oder andern Methode erhaltene Product wird, wie S. 970 angegeben, durch Behandlung mit Kalkhydrat und Aether gereinigt, und das gebildete einfach basische stearinsaure Lipyloxyd schliesslich aus heissem Aether krystallisirt. Es scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen mikroskopischen Krystallblättchen ab. Es ist vollkommen neutral, schmilzt bei 58° C. und erstarrt wieder bei 55° C. zu einer harten, spröden, dem Wachs ähnlichen Masse. Es lässt sich leicht verseifen, und wird bei 100° C. auch von Bleioxyd zersetzt. Beim starken Erhitzen giebt es Acroleïn aus.

Zweifach basisches stearinsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix} C_{36}H_{35}O_3 \\ 2\,HO \end{matrix}\right.$ (Monostearin), entsteht durch 36stündiges Erhitzen gleicher Theile Stearinsäure und Glycerin auf 200° C. Nach dem Erkalten trennt man das unverändert gebliebene überschüssige Glycerin von dem festen Fett, behandelt dies, wie oben angegeben, mit Aether und Kalkhydrat, und zieht schliesslich das reine zweifach basische stearinsaure Lipyloxyd mit kochendem Aether aus, bei dessen Erkalten es wieder auskrystallisirt. Diese Verbindung bildet sich nach Berthelot gleichfalls in geringer Menge, wenn man eine Mischung von Glycerin und Stearinsäure in einer hermetisch verschlossenen Röhre mehrere Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur sich überlässt, oder auch, jedoch

nicht rein, sondern noch mit dem S. 831 beschriebenen Lipylchlorüroxyd-hydrat verunreinigt, wenn man eine Mischung von Glycerin und Stearinsäure mit trocknem salzsauren Gas sättigt, hernach einige Stunden lang auf 100° C. erhitzt und das Ganze dann wie vorhin mit Aether und Kalk behandelt.

Das zweifach basische stearinsaure Lipyloxyd ist ein neutrales weisses, in kaltem Aether sehr wenig, in heissem Aether leicht lösliches Fett und krystallisirt daraus in äusserst kleinen Nadeln. Es schmilzt bei 61° C. und erstarrt wieder bei 60° C. zu einer harten, spröden, wachsähnlichen Masse. Es lässt sich im Vacuum unverändert destilliren; unter gewöhnlichem Luftdruck erhitzt, zerlegt es sich und giebt Acroleïn aus. — Durch Bleioxyd wird es nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° C. vollständig verseift. Von festem Kalkhydrat wird es kaum verändert, wenn man es bei 100° C. kurze Zeit mit einander in Berührung lässt.

Stearinsäure-Aceton; Stearon.

Zusammensetzung: $C_{70}H_{70}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{34}H_{35}\\C_{34}H_{35}\end{matrix}\right\} C_2O_2$. — Es ist ein fester, weisser, perlmutterglänzender Körper, in Wasser unlöslich, in Alkohol, selbst kochendem nur sehr wenig, und auch in heissem Aether schwer löslich. Es krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen zarten, perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 87,8° C., und wird äusserst leicht stark elektrisch.

Das Stearon bildet sich zugleich mit anderen secundären Zersetzungsproducten (s. S. 963) beim Erhitzen von stearinsaurem Kalk, und findet sich in dem flüssigen, alsbald fest werdenden Destillat noch mit anderen Acetonen und Kohlenwasserstoffen gemengt. Um es zunächst von einem beigemengten riechenden Körper zu befreien, wird es anhaltend mit Wasser gekocht. Nachdem alsdann das Wasser entfernt ist, wird die nun etwa bei 81° C. schmelzende Masse mit Aether ausgekocht, und die ätherische Flüssigkeit nach dem Erkalten abfiltrirt. Diese Operation wird mit jedesmal neuen Quantitäten Aether so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt der ungelöst zurückbleibenden Substanz auf 87,8° C. gestiegen ist. Dies ist dann reines Stearon. — Dasselbe findet sich ebenfalls unter den Producten der trocknen Destillation der Stearinsäure (s. S. 962).

Uebergiesst man in einem Kolben geschmolzenes Stearon, von welchem man jedoch nicht zu viel auf einmal anwenden darf, mit Brom, so entsteht sogleich Bromwasserstoffsäuregas, welches entweicht, und eine rothe ölige Substanz, welche beim nachherigen Schütteln mit Wasser fest wird. Das überschüssige Brom entfernt man durch Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser und endlich mit kaltem Alkohol. Durch Ausziehen mit Aether, worin das gebildete bromhaltige Product weit leichter löslich ist als das Stearon, und durch Umkrystallisiren erhält man dasselbe rein und von constantem Schmelzpunkte (72° C.).

Dieses Product, Bromstearon genannt, ist nach der Formel: $C_{70}(H_{68}Br_2)O_2$ zusammengesetzt. Es scheidet sich aus der ätherischen Lösung in deutlichen, blätterigen Krystallen ab, die auch in kaltem Aether ziemlich leicht löslich sind, schmilzt bei 72° C.

Seifen.

Seifen nennen wir die chemischen Verbindungen der fetten Säuren, einschliesslich der Oelsäure, mit den Metalloxyden. Sie sind demnach wahre Salze. Von diesen sind die mit alkalischer Basis im Wasser und Alkohol löslich, die übrigen unlöslich oder schwer löslich; diejenigen, welche Bleioxyd als Basis enthalten, werden gewöhnlich Pflaster genannt. (Ausführlicher ist dieser Gegenstand von Liebig in den Annalen der Chemie Bd. 37, S. 249, erörtert.)

Die in Wasser löslichen Seifen mit alkalischer Basis, z. B. das stearinsaure Kali oder palmitinsaure Natron, lassen sich unmittelbar durch Auflösen der fetten Säuren in den heissen wässerigen Lösungen der Alkalien oder auch der kohlensauren Alkalien erhalten, in welchem letzteren Falle die Kohlensäure ausgetrieben wird; die unlöslichen Seifen werden meist durch doppelte Zersetzung der Alkaliseifen mit Lösungen der betreffenden Metalloxydsalze gewonnen.

Gewöhnlich aber stellt man die Alkaliseifen unmittelbar aus den Verbindungen der fetten Säuren mit Lipyloxyd, den eigentlichen Fetten, dar, dadurch, dass man sie mit wässeriger Kali- oder Natronlauge kocht. Diese starken Basen treiben hierbei das Lipyloxyd als viel schwächere Basis in Form von Lipyloxydhydrat (Glycerin) aus, und verbinden sich statt seiner mit den fetten Säuren der Fette. Dieser einfache Process der Umwandlung eines Fettes in eine Seife heisst Verseifung. Die Verseifung ist demnach eine blosse Substitution des dreibasischen Lipyloxyds durch je drei Atome einbasischer Metalloxyde, und also etwa der Umwandlung des schwefelsauren Eisenoxyds in schwefelsaures Kali vergleichbar, wie die nachstehenden Gleichungen veranschaulichen mögen, bei denen ich die Verseifung des Stearins durch Kali als Beispiel wähle:

$$Fe_2O_3 . 3\,SO_3 + 3(KO . HO) = 3(KO . SO_3) + Fe_2O_3 . 3\,HO$$

$$(C_6H_5)O_3 . 3\,C_{36}H_{35}O_3 + 3(KO . HO) = 3(KO . C_{36}H_{35}O_3) + (C_6H_5)O_3 . 3\,HO$$

Von den übrigen Metalloxyden haben noch Calcium-, Baryum- und Strontiumoxyd und deren Hydrate, aber nicht Magnesiumoxyd, noch die eigentlichen Erden, und von den schweren Metalloxyden Bleioxyd, Wismuthoxyd und Zinkoxyd die Eigenschaft, die Fette zu verseifen, doch wirken alle diese viel langsamer als die Alkalien, da theils ihre Ver-

wandtschaftskräfte geringer, theils die resultirenden Verbindungen in Wasser unlöslich sind.

Die Kali- und Natronseifen unterscheiden sich wiederum durch ihre verschiedene Festigkeit. Die Kaliseifen sind im Allgemeinen weich, die Natronseifen dagegen sind hart. Am weichsten ist das ölsaure Kali, am härtesten das stearinsaure Natron. Auch sind die Kaliseifen meist in Wasser löslicher als die Natronseifen.

Die gewöhnlichen Seifen des Handels sind stets Gemenge verschiedener Seifen, d. h. der Verbindungen verschiedener fetten Säuren mit Kali oder Natron oder auch mit beiden Basen zugleich. Sie enthalten eben die Säuren, welche in den Fetten vorhanden sind, aus denen sie durch Verseifen gewonnen werden, meist Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure in sehr wechselnden Verhältnissen.

Die in Wasser löslichen Säuren werden darin unlöslich, sobald dasselbe Kochsalz und verschiedene andere Salze in einiger Menge enthält. Von dieser Eigenschaft, aus ihren wässerigen Lösungen durch Kochsalz ausgeschieden zu werden, wird bei der Darstellung der Seifen Gebrauch gemacht. Sie werden, wie man sagt, ausgesalzen. Auch in einigermaassen concentrirten Lösungen der Alkalien oder der kohlensauren Alkalien sind die Seifen schwer löslich.

Die Darstellung der Seifen geschieht auf folgende Weise: Das zu verseifende Fett, z. B. Olivenöl, Hammeltalg, Rindstalg, oder auch Gemenge dieser und anderer Fette werden mit wässeriger Natronlauge so lange gekocht, bis alle fette Theile verschwunden sind, was man leicht daran erkennt, dass einige Tropfen der heissen Flüssigkeit, in warmes Wasser gebracht, sich in diesem lösen, oder wenigstens keine Fettaugen auf demselben absetzen. Die zum Verseifen anzuwendende Lauge darf nur bis zu einem gewissen Grade concentrirt sein; sie muss so viel Wasser enthalten, dass darin die gebildete Seife vollkommen gelöst bleibt. Man erhält so zunächst eine Art zäher Emulsion, den Seifenleim, welcher, wenn Alkali genug vorhanden ist, bei fortgesetztem Erhitzen vollkommen klar und durchsichtig wird. Er lässt sich in diesem Zustande in lange Fäden ziehen, welche beim Erkalten milchig und gallertartig werden.

Um nun die Trennung der Seife von dem Wasser, dem freien Alkali und dem gebildeten Glycerin zu bewirken, wird dem siedenden Seifenleim nach und nach Kochsalz zugesetzt, bis die Flüssigkeit damit nahezu gesättigt ist. Da die Seife in Kochsalzlösung, wie bemerkt, unlöslich ist, so bewirkt der Zusatz von Kochsalz alsbald eine Gerinnung, der Seifenleim gewinnt mehr und mehr an Consistenz, verliert seine fadenziehende Beschaffenheit und sammelt sich zuletzt, wenn die Masse zu erkalten beginnt, auf der Oberfläche der Salzlauge als selbstständige Schicht an, die nach dem Erkalten fest wird.

Die so bereitete Seife ist nicht rein, sie enthält viel Wasser, freies Alkali, und ausserdem noch die Unreinigkeiten der angewandten Lauge eingemengt. Sie wird deshalb durch Kochen mit einer schwachen Natron-

lauge in Lösung gebracht, und daraus durch Zusatz von Kochsalz wie vorhin wieder ausgefällt, was man einige Male wiederholen kann. Zuletzt wird sie mit der Salzlauge so lange im Sieden erhalten, bis diese den Punkt ihrer Sättigung erreicht hat. Man erkennt dies daran, dass die siedende Masse nicht mehr wie zuvor steigt und Blasen wirft, und dass die Seife als durchscheinende, durch dazwischen liegende Kochsalzlösung mehr oder weniger zertheilte Masse auf der Oberfläche schwimmt. In diesem Zeitpunkte vermögen die Kochsalzlösung und die Seife sich gegenseitig kein Wasser mehr zu entziehen. Letztere wird dann aus der heissen Flüssigkeit herausgenommen und zum Erkalten in passende Vorrichtungen gebracht, wobei man, so lange sie noch weich ist, durch Umrühren eine völlige Vereinigung der Seife und Zusammenfliessen der Salzlösung bewirkt. Die so bereitete, sogenannte Kernseife ist nach dem Erkalten so fest, wie sie überhaupt vor dem weiteren Eintrocknen an der Luft werden kann.

Man kann Natronseifen auch dadurch bereiten, dass man die Fette mit Kalilauge verseift, die Seifenlauge dann unter beständigem Umrühren mit Kochsalz versetzt und anhaltend kocht. Dieses Aussalzen hat hier nicht allein den Zweck, die gebildete Seife von der wässerigen Mutterlauge zu scheiden, sondern auch zu gleicher Zeit die ursprüngliche Kaliseife in Natronseife umzuwandeln, wie folgende Gleichung ausspricht, worin die Umwandlung des stearinsauren Kalis in stearinsaures Natron als Beispiel dient:

$$KO \,.\, C_{36}H_{35}O_3 + NaCl = NaO \,.\, C_{36}H_{35}O_3 + KCl.$$

Die grössere Verwandtschaft des Chlors zum Kalium veranlasst hier, wie schon oben bemerkt, diese Zersetzung, die jedoch auch bei Ueberschuss von Kochsalz nie vollständig ist, weshalb eine so bereitete Natronseife immer noch Kaliseife beigemengt enthält.

Die durch Verseifen der Fette mit Kalilauge erhaltenen weichen Kaliseifen, weiche Seifen oder Schmierseifen genannt, scheiden sich aus der Mutterlauge, wenn dieselbe freies Aetzkali und kohlensaures Kali in hinreichender Menge aufgelöst enthält, mit butterartiger Consistenz ab. Sie enthalten, da sie nicht eigentlich ausgesalzen werden, noch freies Kali, und verdanken gerade diesem Umstande zugleich im Verein mit ihrer Weichheit die mehrfache technische Anwendung, welche man von ihnen macht. Zu dem gewöhnlichen Zwecke, wozu die Seife im täglichen Leben verwandt wird, zum Waschen der Haut und zum Reinigen der Wäsche eignet sie sich aus verschiedenen Gründen weniger gut als die harten Natronseifen.

Die zum Reinigen der weissen Wäsche gebrauchte gewöhnliche Seife, die ordinäre Hausseife, wird meist aus Talg, den schlechteren Sorten Baumöl und diversen anderen billigen Fetten bereitet.

Die zum Reinigen der Haut gebräuchlichsten besseren Sorten von Seifen, oft durch ätherische Oele wohlriechend gemacht, die sogenannten

Toiletteseifen, sind die Baumölseife (Venetianische, Marseiller, Spanische Seife), ferner die Palmölseife, Mandelölseife, Cocosnussseife u. a. m.

Alle diese harten Seifen enthalten eine beträchtliche Menge (gegen 30 bis 50 Proc.) Wasser, von dem sie einen Theil beim Austrocknen an der Luft verlieren. Da man den Seifen willkührlich viel Wasser einverleiben kann, so ist begreiflicherweise der Werth ein und derselben Seife dem Gewicht nicht durchaus proportional. Dieser Werth richtet sich vielmehr allein nach dem Gehalt an trocknem fettsauren Alkali.

Die Seife verdankt ihre reinigende Wirkung beim Waschen besonders dem Umstande, dass sie, wie schon früher besprochen, mit Wasser in freies Alkali und ein saures Salz zerfällt. Von den mit Seife eingeriebenen Gegenständen nimmt nun beim nachherigen Waschen mit Wasser das so erzeugte freie Alkali den fettigen Schmutz hinweg, welchen dann der durch die Seife erzeugte Schaum einhüllt und mechanisch entfernt.

Abgesehen davon, dass diese letztere Eigenschaft einer verdünnten wässerigen Kali- oder Natronlauge abgeht, die man als wohlfeileres Waschmaterial möchte betrachten können, so eignet sich dieselbe dazu auch schon darum nicht, weil sie zu kräftig auf die Zeuge wirkt und diese bei oft wiederholter Behandlung, wie auch die Haut, spröde macht.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass zum Waschen mit Seife weiches Wasser, z. B. Regenwasser, genommen werden muss, und dass sich ein sogenanntes hartes Wasser, gewöhnliches Brunnenwasser, nicht dazu eignet. Hart nennt man diejenigen Wässer, welche mineralische Bestandtheile und namentlich Kalksalze: doppelt kohlensauren, schwefelsauren oder salpetersauren Kalk enthalten. Ein solches hartes Wasser taugt deshalb nicht zum Waschen, weil es in Berührung mit Seifenlösung sogleich unlösliche fettsaure Kalksalze erzeugt, die sich auf das Zeug niederschlagen und so befestigen, dass sie hernach sich nicht mehr abwaschen lassen. — Uebrigens kann ein solches Wasser, wo anderes nicht zu Gebote steht, leicht durch Vermischen mit etwas Soda und Aetznatronlauge von dem aufgelösten Kalksalze befreit und sehr gut zum Waschen benutzt werden, nachdem man den gebildeten Niederschlag von kohlensaurem Kalk sich daraus hat absetzen lassen.

Die medicinische Seife ist eine der venetianischen ähnliche, sehr reine Natronseife. Sie besteht aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natron und enthält ausserdem meist noch etwas freies Natron nebst Glycerin beigemengt. Sie wird aus reinem Baumöl oder Mandelöl dargestellt, indem man 5 Thle. Oel mit 2 Thln. Natronlauge von 1,33 specif. Gewicht in einem Porcellangefäss einige Stunden lang anhaltend zusammenreibt und dann unter Umrühren im Wasserbade so lange erhitzt, bis eine harte Seife daraus geworden ist. Sie wird gewöhnlich noch weich in Papierkapseln gegossen und in gelinder Wärme getrocknet. Sie ist weiss oder gelblich weiss, fest und homogen, von schwachem eigenthümlichen Geruch, und unangenehmen, etwas scharfem, laugenartigem Geschmack. An der Luft verändert sie sich nicht, schmilzt in

der Hitze und löst sich in Wasser wie in Alkohol leicht auf. Die Lösungen reagiren alkalisch. Sie enthält etwa 6 bis 10 Thle. Natron, 50 bis 70 Thle. fette Säure und 20 bis 30 Thle. Wasser nebst Glycerin.

Von den im Wasser unlöslichen Seifen haben ausser der Kalkseife, die, wie S. 961 erwähnt, durch starkes Erhitzen der Fette mit Kalkhydrat gewonnen wird und die Darstellung der Stearinsäure aus den Fetten vermittelt, die Bleioxydverbindungen der fetten Säuren Interesse und sind als äusserliche Heilmittel wichtige pharmaceutische und medicinische Präparate. — Diese Bleioxydseifen heissen Bleipflaster oder schlechtweg Pflaster.

Das gewöhnliche Bleipflaster (einfach Diachylon-Pflaster) ist ein Gemenge von basisch-stearinsaurem, -palmitinsaurem und -ölsaurem Bleioxyd. Es wird durch Verseifen des Olivenöls mittelst Bleioxyd gewonnen, indem man 5 Thle. fein geriebenes Bleioxyd (Bleiglätte) und 9 Thle. Olivenöl (Baumöl) mit Wasser erhitzt. Dies geschieht am besten auf die Weise, dass man zunächst das Baumöl in einem Kessel mit flachem Boden, welcher etwa das 5- bis 6fache Volumen des Oels fasst, auf 180° bis 190° C. erhitzt, dann die aufs feinste gepulverte und mit Wasser zu einem steifen Brei angerührte Bleiglätte in kleinen Portionen so einrührt, dass nicht eher eine neue Portion eingetragen wird, als bis die vorhergehende Menge aufgelöst und das damit hineingekommene Wasser völlig wieder verdampft ist. Die Masse wird mit einem hölzernen Spatel, in welchem ein Thermometer mit langer Scala eingefügt ist, fortwährend umgerührt, und ist dabei darauf zu achten, dass die Temperatur die angegebene Höhe nicht übersteigt. Wenn Alles eingetragen ist, wird die fertige Pflastermasse unter stetem Umrühren noch so lange bei gelindem Feuer in geschmolzenem Zustande erhalten, bis alles darin vorhandene Wasser weggedunstet ist, später durchgeknetet und in Stangen gegossen. — Ein auf ähnliche Weise mit Bleiweiss bereitetes Pflaster heisst Bleiweisspflaster.

Arachinsäure.

Sie ist von Gössmann (1854) in dem Erdnussöl entdeckt, welches aus der Frucht von *Arachis hypogaea* gewonnen und in neuerer Zeit zur Seifenbereitung vielfach benutzt wird. Sie ist darin als Lipyloxydverbindung zugleich mit palmitinsaurem und hypogäasaurem Lipyloxyd enthalten, und wahrscheinlich identisch mit der von Heintz in der Butter aufgefundenen, Butinsäure genannten Säure.

Zusammensetzung: $HO . C_{40}H_{39}O_3 = HO . (C_{38}H_{39})C_2O_2, O$. — Die Arachinsäure krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in kleinen, glänzenden Blättchen, nimmt beim Pressen Perlmutterglanz

an, schmilzt bei 75° C. und erstarrt bei 73,5° C. wieder mit strahligem Gefüge. Die geschmolzene und wieder erstarrte Säure wird beim Aufbewahren weiss porcellanartig. Sie löst sich in gewöhnlichem kalten Alkohol nur höchst unbedeutend, schwer auch in kaltem absoluten, leicht in heissem Alkohol, und sehr leicht in Aether.

Ihre Darstellung aus dem Erdnussöl geschieht auf folgende Weise: das Oel wird zunächst durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge verseift, wodurch man eine schön weisse, ganz geruchlose Seife erhält, deren Bildung längeres Kochen und stärkere Natronlauge als gewöhnlich erfordert. Dieselbe wird mit Salzsäure zersetzt und das Gemenge der abgeschiedenen fetten Säuren durch nochmaliges Umschmelzen mit Wasser von der anhängenden Salzsäure und Chlornatrium befreit. Diese Masse wird nun zerkleinert und mit dem 5- bis 6fachen Gewicht kalten Alkohols ausgezogen, welcher vorzugsweise die der Oelsäure homologe und sehr ähnliche Hypogäasäure daraus aufnimmt, alsdann der ungelöste Theil abfiltrirt und stark ausgepresst. Man löst denselben darauf in dem zwanzigfachen Gewichte kochenden Alkohols. Was sich daraus beim Erkalten in krystallinischen Blättchen absetzt, ist eine noch mit Palmitinsäure gemengte Arachinsäure; sie hat nach dem Auspressen und Trocknen einen Schmelzpunkt von ohngefähr 65° C. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhöht sich ihr Schmelzpunkt auf 69° C., und erst nach viermaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt constant bei 75° C. (siehe unten arachinsaures Aethyloxyd). Nach dem Schmelzen hat diese sonst reine Arachinsäure immer noch einen schwachen grünlichen Schein, herrührend von einem grünlichen, harzartigen Stoff, den man durch Lösen in mässig warmem Aether leicht entfernen kann. — Aus obigen alkoholischen Mutterlaugen, die bei den verschiedenen Krystallisationen und bei dem jedesmaligen Auspressen des Krystallisirten gewonnen sind, und die am besten vereinigt werden, erhält man nach dem S. 944 von Heintz beschriebenen Verfahren durch fractionirte Fällungen noch mehr von der reinen Arachinsäure (s. Gössmann, Annalen der Chemie Bd. 89, S. 5 ff.)

Arachinsaure Salze. Die Arachinsäure verhält sich im Allgemeinen der Stearinsäure sehr ähnlich. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind, wie die gewöhnlichen Seifen, in Wasser und Alkohol löslich, die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich, aber löslich in siedendem Alkohol. Man erhält letztere leicht durch doppelte Zersetzung der arachinsauren Alkalien in heissen alkoholischen Lösungen mittelst der betreffenden Metalloxydsalze.

Arachinsaures Kali: $KO . C_{40} H_{39} O_3$, erhält man durch Auflösen der Säure in concentrirter Kalilauge, wozu mehrtägiges Kochen erforderlich ist, Eindampfen der Salzmasse bei gelinder Wärme zur Trockne, worauf man sie in einer offenen flachen Schale längere Zeit an der Luft stehen lässt, um den grössten Theil des freien Kalis in kohlensaures Salz

zu verwandeln, und dann fein gepulvert mit kochendem 95grädigen Alkohol auszieht. Das beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung sich ausscheidende arachinsaure Kali wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol vollends gereinigt. Wendet man hierzu nur so viel Alkohol an, als zur Lösung in gelinder Wärme eben erforderlich ist, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich beim Austrocknen auf Fliesspapier in ein lockeres krystallinisches Pulver umwandelt. Nimmt man mehr Alkohol, so scheidet sich das aufgelöste Salz nach längerem oder kürzerem Stehen in deutlicher ausgebildeten Krystallen ab. Es löst sich in dem 15- bis 20fachen Gewicht kochenden Wassers klar auf; verdünnt man diese Lösung noch weiter mit der 30- bis 40fachen Menge Wassers, so scheidet sich saures arachinsaures Kali in glänzenden Blättchen ab.

Arachinsaures Natron: $NaO . C_{40}H_{39}O_3$, wird auf dieselbe Weise wie das Kalisalz dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften.

Arachinsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_{40}H_{39}O_3$. Wird eine mässig concentrirte alkoholische Lösung der Arachinsäure mit Ammoniak übersättigt und in einem verschlossenen Gefäss langsam erkalten lassen, so scheidet sich das Ammoniaksalz in reichlicher Menge in deutlich nadelförmigen Krystallen ab, die nach dem Liegen an der Luft Ammoniak ausgeben und in ein weisses lockeres Krystallpulver zerfallen.

Arachinsaurer Baryt: $BaO . C_{40}H_{39}O_3$. Durch doppelte Zersetzung einer schwach ammoniakalisch reagirenden alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Baryt erhalten, bildet ein leichtes lockeres, weisses krystallinisches Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, in einer grösseren Menge siedenden Alkohols löslich.

Das Strontiansalz: $SrO . C_{40}H_{39}O_3$, ist dem Barytsalz sehr ähnlich, nur leichter löslich in siedendem Alkohol. — Das Kalksalz: $CaO . C_{40}H_{39}O_3$, ist ein sehr lockeres, etwas glänzendes Pulver. — Das Magnesiasalz: $MgO . C_{40}H_{39}O_3$, auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt, ist ein anscheinend amorpher Niederschlag. Nachdem er sich gebildet hat, wird die alkoholische Flüssigkeit zum Sieden gebracht und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das arachinsaure Magnesiumoxyd in sternförmig gruppirten Prismen aus. Durch Umkrystallisiren gereinigt und hierauf getrocknet, erhält man es als lockeres, etwas glänzendes, weisses krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Arachinsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{40}H_{39}O_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes durch essigsaures Kupferoxyd, ebenfalls in Alkohol gelöst, als blaugrüner, anfangs amorpher Niederschlag gefällt, der beim längeren Stehen krystallinisch wird. In einer hinreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst, scheidet es sich beim allmäligen Erkalten als deutlich krystallinisches Salz mit nadelförmigem

Gefüge aus. Getrocknet bildet es ein lockeres, blaugrünes, in höherer Temperatur schmelzendes Pulver.

Arachinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{40}H_{39}O_3$, wie das Kupfersalz mittelst salpetersauren Silberoxyds dargestellt, bildet einen amorphen Niederschlag, der getrocknet dem Chlorsilber ähnlich sieht, am Lichte aber nur wenig verändert wird. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt es in weissen, am Licht unveränderlichen, schwach glänzenden Prismen aus.

Arachinsaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{40}H_{39}O_3$, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Arachinsäure in möglichst reinem Methylalkohol. Die hiernach auf Zusatz von wenig Wasser sich ausscheidende feste Verbindung wird aus Alkohol so lange umkrystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt hat. Dieses arachinsaure Methyloxyd ist eine weisse, in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz, in Alkohol und Aether leicht löslich, nicht ohne Zersetzung flüchtig, schmilzt bei 54° bis 54,5° C. und erstarrt beim allmäligen Erkalten zu einer halbdurchsichtigen, nadelförmig krystallinischen biegsamen Masse.

Arachinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{40}H_{39}O_3$. Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die etwas erwärmte, absolut-alkoholische Lösung der Arachinsäure bis zur Sättigung dargestellt. Die Verbindung sondert sich wie gewöhnlich schon gegen Ende der Operation in ölartigen Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Durch Digeriren des sauren Gemisches bei gelinder Wärme wird ihre Bildung sehr beschleunigt. Man scheidet sie hernach durch Zusatz von Wasser vollends ab, und wiederholt mit der abgeschiedenen Fettschicht dieselbe Operation (Auflösen in absolutem Alkohol, Einleiten von Salzsäure und Fällung mit Wasser) noch einmal. Das Product ist dann meist frei von freier Arachinsäure, so dass es der Behandlung desselben mit kohlensaurem Natron nicht mehr bedarf. Es wird nochmals in Alkohol gelöst, daraus wieder durch Wasser abgeschieden, ausgewaschen und durch längeres gelindes Erhitzen getrocknet.

Das arachinsaure Aethyloxyd ist eine durchscheinende krystallinische Substanz, nicht spröde, sondern eher etwas zähe, schmilzt bei 52.5° C., und erstarrt bei 51° C. wieder zu einer schön durchsichtigen Masse mit blättriger Textur.

Es ist beachtenswerth, dass die Arachinsäure schon für sich ohne Gegenwart einer anderen Säure beim längeren Kochen mit Alkohol theilweise in arachinsaures Aethyloxyd übergeht, welche Eigenschaft auch bei der Reinigung der Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Betracht kommt. Es kann hierbei leicht der Fall eintreten, und desto leichter, je stärker der Alkohol ist und je länger gekocht wird, dass die so umkrystallisirte Säure einen niederen Schmelzpunkt hat als vorher. In einem solchen Falle, wo der Schmelzpunkt gesunken und das neue Krystallisationsproduct mit deutlich blättrigem Gefüge und starkem Glanz

wie die reine Substanz aussieht, hat man in der Regel ein Gemisch der Säure mit dem Aether.

Arachinsaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O \,.\, C_{40}H_{39}O_3$, wie die Methyloxydverbindung erhalten, krystallisirt in schönen glänzenden Schuppen, schmilzt bei 45° C., erstarrt wieder bei 44° C. zu einer biegsamen, halb durchsichtigen Masse mit deutlich krystallinischer Structur, ist leicht löslich in kaltem Aether und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Arachinsaures Lipyloxyd, neutrales: $(C_6H_5)O_3 \,.\, 3\,C_{40}H_{39}O_3$ (**Triarachin; Arachin**). Dieses Fett ist ohne Zweifel in dem Erdnussöl enthalten, aber noch nicht daraus abgeschieden. Man kann es aber künstlich aus Arachinsäure und Glycerin darstellen, und zwar erhält man dasselbe nach Berthelot, wenn ein vollkommen trocknes Gemenge von einfach basischem Lipyloxydsalz und der 15- bis 20fachen Menge Arachinsäure 8 bis 10 Stunden lang auf 200° bis 220° C. erhitzt wird. Man mischt das Product hernach innig mit trocknem Kalkhydrat im Uebermaass, fügt etwas Aether hinzu und digerirt eine Viertelstunde im Wasserbade. Kochender Aether nimmt hernach aus dieser Mischung von arachinsaurem Kalk und arachinsaurem Lipyloxyd letzteres auf, und setzt das Gelöste beim Erkalten fast vollständig körnig wieder ab. Die durch Erwärmen vom Aether befreite Substanz ist eine neutrale weisse, in kaltem Aether fast unlösliche und auch in kochendem Aether nur wenig lösliche Masse.

Einfach-basisches arachinsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 \,.\, \begin{cases} 2\,C_{40}H_{39}O_3 \\ HO \end{cases}$ (**Diarachin**), entsteht nach Berthelot durch sechsstündiges Erhitzen einer Mischung von Glycerin und Arachinsäure auf 200° bis 230° C., oder durch achtstündiges Erhitzen der zweifach basischen Verbindung mit Arachinsäure und einer Spur von Wasser bei derselben Temperatur, worauf man das Product wie vorhin reinigt. Es scheidet sich aus der heissen ätherischen Lösung in äusserst feinen krystallinischen Körnchen ab. In Schwefelkohlenstoff ist es leichter löslich als in Aether, doch erhält man es daraus ebenfalls nicht deutlich krystallisirt. In seinen übrigen Eigenschaften ist es der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Es schmilzt bei 75° C. Auf einem Platinblech erhitzt, lässt es sich vollständig verflüchtigen. Durch 66stündiges Erhitzen mit trocknem Kalkhydrat auf 100° C. wird es vollständig verseift.

Zweifach-basisches arachinsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 \,.\, \begin{cases} C_{40}H_{39}O_3 \\ 2\,HO \end{cases}$ (**Monoarachin**), erhält man durch achtstündiges Erhitzen von Arachinsäure und Glycerin auf 180° C., welche Temperatur nicht überschritten werden darf, und Reinigen durch Kalkhydrat und Aether auf die angegebene Weise. Es ist den beiden vorigen Verbindungen sehr ähnlich.

Fette Säure: HO . $C_{44}H_{43}O_3$.

Eine fette Säure von dieser Zusammensetzung hat A. Völker aus dem Behenöl dargestellt, indem er dasselbe mit Kalilauge verseifte, wozu eine starke Lauge und anhaltendes Kochen erforderlich ist, die Seife mit Salzsäure zersetzte und das abgeschiedene fette Säuregemisch erst durch Auspressen und dann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von den leichter schmelzbaren und flüssigen fetten Säuren befreite. Völker fand, dass bei dem Auflösen in Alkohol gewöhnlich eine geringe Menge einer bei 83° C. schmelzenden fetten Säure zurückblieb. Nach Abscheidung derselben gelang es ihm, durch wiederholtes Umkrystallisiren zwei Verbindungen von constanten Schmelzpunkten zu gewinnen, nämlich eine Säure, welche bei 76° C., und eine andere, welche zwischen 59° und 60° C. schmolz.

Die erstere, bei 76° C. schmelzende Säure hat er Behensäure genannt. Es fällt sogleich auf, dass ihre Schmelztemperatur nur einen Grad höher ist, als der um C_4H_4 ärmeren Arachinsäure, da doch die Schmelzpunkte der um C_4H_4 differirenden anderen festen fetten Säuren weiter auseinander liegen. Ich halte die von Heintz ausgesprochene Vermuthung, dass jene Behensäure ein Säuregemisch von einer kohlenstoffärmeren Säure, vielleicht mit Stearinsäure oder Arachinsäure, sei, für um so wahrscheinlicher, als Völker nachgewiesen hat, dass unter den fetten Säuren des Behenöls wirklich eine kohlenstoffreichere mit 83° C. Schmelzpunkt enthalten ist. Es wird in diesem Falle gewiss eben so unmöglich sein, durch blosses Umkrystallisiren die kohlenstoffärmere Säure von der kohlenstoffreicheren völlig zu befreien, als es nicht gelingt, aus einem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure letztere auf diesem Wege allein rein darzustellen, und Heintz vermuthet daher mit Grund, dass man bei Anwendung der Methode der fractionirten Fällung dahin gelangen werde, die vermeintliche Behensäure mit 76° C. Schmelzpunkt in wenigstens zwei andere Säuren zu zerlegen.

Diese Behensäure erstarrt nach Völker, nachdem sie geschmolzen ist, zu einer pulverisirbaren, der Stearinsäure ähnlichen, krystallinischen Masse. Das Natronsalz scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung gallertartig ab, wird nach längerem Stehen nicht krystallinisch. Das Barytsalz hat die grösste Aehnlichkeit mit dem stearinsauren Baryt. Die Aethyloxydverbindung, durch Einleiten von Salzsäure in alkoholische Lösung dargestellt, ist eine schwere, halbdurchsichtige, farb- und geruchlose krystallinische Substanz, schmilzt bei 48° bis 49° C.

Cerotinsäure.

Von Brodie (1848) in dem Bienenwachs entdeckt. — Neuerdings ist von Heintz stark bezweifelt, dass die Cerotinsäure eine einfache

säure sei, wozu allerdings der verhältnissmässig sehr niedrige Schmelzpunkt hinreichend Grund giebt.

Zusammensetzung: $HO . C_{54} H_{53} O_3$. — Die Cerotinsäure setzt sich aus heisser alkoholischer Lösung in feinen körnigen Krystallen ab, ist in Aether löslich, schmilzt bei 78° C. (nach anderen Angaben bei 81° bis 82° C.), und erstarrt beim langsamen Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Sie lässt sich fast unverändert destilliren.

Das Bienenwachs enthält als Hauptbestandtheil die Cerotinsäure im ungebundenen Zustande, gemengt mit palmitinsaurem Melyloxyd (Myricin). Um sie von diesem zu trennen, kocht man Bienenwachs mit starkem Alkohol aus, giesst die Lösung von dem Rückstande heiss ab, und wiederholt dies noch drei- bis viermal. Die beim Erkalten der verschiedenen alkoholischen Auszüge sich bildenden Niederschläge werden gesammelt und wiederholt in der nämlichen Art, wie das Wachs selbst, behandelt, bis der Schmelzpunkt auf ohngefähr 70° C. erhöht ist. Man löst alsdann die Substanz in einer grossen Quantität kochenden Alkohols vollständig auf, und versetzt sie mit einer ebenfalls kochenden alkoholischen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, wodurch ein voluminöser Niederschlag entsteht, der sich in der kochenden Flüssigkeit nicht mehr löst. Dieselbe wird kochend heiss auf einem Wasserbadtrichter davon abfiltrirt, der noch feuchte Niederschlag in den Kolben zurückgebracht und darin mit starkem Alkohol, hernach mit Aether ausgekocht. Dies wird so lange wiederholt, bis die durchlaufende Flüssigkeit aus dem Niederschlage nichts mehr aufnimmt.

Das so gereinigte Bleisalz wird nun durch sehr starke Essigsäure zerlegt, die abgeschiedene fette Säure mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, und dann in heissem absoluten Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Erkalten in feinen körnigen Krystallen mit 78° C. Schmelzpunkt absetzt.

Die Cerotinsäure kann auch durch Verseifen des chinesischen Wachses erhalten werden, welches aus cerotinsaurem Ceryloxyd besteht, am besten dadurch, dass man es mit Kalihydrat schmilzt (Brodie), die erhaltene Seife in kochendem Wasser löst und mit Chlorbaryum fällt. Diese Barytverbindung, ein Gemenge von cerotinsaurem Baryt und Ceryloxydhydrat, wird dann, um letzteres auszuziehen, wie S. 343 angegeben, mit Alkohol und Benzol behandelt, und der rückständige cerotinsaure Baryt mit Salzsäure zersetzt.

Die Cerotinsäure findet sich auch unter den flüchtigen Producten der trocknen Destillation des chinesischen Wachses, aus denen sie, wie eben angegeben, gewonnen werden kann. — Endlich hat Maskelyne sie in reichlicher Menge von 81° bis 82° C. Schmelzpunkt durch Erhitzen einer innigen Mischung des chinesischen Wachses mit Kalikalk in einer Glasröhre mittelst behutsam umgelegter Kohlen, und nachherige Zersetzung des gewonnenen Kali- und Kalksalzes durch eine stärkere Säure erhalten. Das Ceryloxyd des cerotinsauren Ceryloxyds wird hierbei

unter Entwickelung von Wasserstoff ebenfalls in Cerotinsäure umgewandelt.

Chlorgas wirkt auf die im Wasserbade geschmolzene Cerotinsäure unter Freiwerden von Salzsäure ein, und verwandelt sie nach mehrtägiger Behandlung in eine durchsichtige, blassgelbe, zähe und fadenziehende Masse, die Chlorcerotinsäure, welche 12 At. Wasserstoff durch 12 At. Chlor substituirt enthält. Sie bildet mit Natron ein in Wasser fast unlösliches Salz, welches sich bei 100° C. zersetzt, und mit Aethyloxyd eine unkrystallinische, im Ansehen der Chlorcerotinsäure sehr ähnliche Verbindung.

Von den Salzen der Cerotinsäure sind folgende dargestellt.

Cerotinsaures Bleioxyd: $PbO . C_{54}H_{53}O_3$, setzt sich beim Vermischen einer heissen alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuss und einer kochenden alkoholischen Lösung der Cerotinsäure als voluminöser Niederschlag ab. Es ist in siedendem Alkohol unlöslich.

Cerotinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{54}H_{53}O_3$, erhält man durch Fällen einer ammoniakalisch gemachten heissen alkoholischen Lösung der Säure mit ebenfalls heisser alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und dann im Vacuum getrocknet.

Cerotinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{54}H_{53}O_3$, ist eine wachsähnliche, bei 60,3° C. schmelzende Masse, die man durch Einleiten von salzsaurem Gas in die absolut-alkoholische Lösung der Cerotinsäure erhält.

Cerotinsaures Ceryloxyd: $C_{54}H_{55}O . C_{54}H_{53}O_3$, ist die Verbindung, woraus das chinesische Wachs besteht. Um sie vollends zu reinigen, wird sie aus Benzol umkrystallisirt. Dieses Wachs ist brüchig, faserigkrystallinisch, kaum löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Benzol, schmilzt bei 81° C.

Melissinsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{60}H_{59}O_3$. — Brodie hat diese Säure, bis jetzt das höchste Glied in der Reihe der fetten Säuren, durch Erhitzen des S. 344 beschriebenen Melyloxydhydrats (des Melissins) mit Kalikalk und durch Zersetzung der erhaltenen Kaliverbindung mit Salzsäure erhalten. Ihre Eigenschaften stimmen mit denen der Cerotinsäure nahe überein, sie hat aber einen höheren Schmelzpunkt, nämlich von 88° bis 89° C. — Das Silbersalz: $AgO . C_{60}H_{59}O_3$, ist dem cerotinsauren Silber ähnlich und wird auf gleiche Weise wie dieses dargestellt.

Nachträge.

Aethyloxydhydrat.

Zu Seite 93. — Berthelot hat gefunden, dass aus dem ölbildenden Gas leicht Alkohol regenerirt werden kann, dadurch dass man dasselbe von Schwefelsäurehydrat absorbiren lässt und die hierbei entstehende Lösung von Aethyloxydschwefelsäure nach Verdünnung mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser zum Kochen erhitzt. Mit den Wasserdämpfen geht dann Alkohol über. Dieselbe Beobachtung ist schon viel früher (1828) von Hennel gemacht, doch wurde die Richtigkeit derselben später wieder bezweifelt, indem man glaubte, das von Hennel angewandte, aus Alkohol bereitete ölbildende Gas habe noch Alkohol- und Aetherdampf beigemengt enthalten, und die gebildete Aetherschwefelsäure verdanke diesen Beimengungen ihre Entstehung.

Der wasserfreie Alkohol geht mit Zinnchlorid eine chemische Verbindung ein von der Zusammensetzung: $SnCl_2 + C_4H_5O \cdot HO$. Man erhält dieselbe durch Zusammenmischen von 11,5 Thln. wasserfreiem Alkohol und 32,4 Thln. Zinnchlorid in einem mit Kältemischung umgebenen Gefässe, nachdem beide selbst zuvor stark abgekühlt waren. Die Verbindung fällt dabei als weisses Pulver nieder, welches in wasserfreiem Alkohol löslich ist und beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure krystallisirt.

Aethyloxyd.

Zu Seite 102. — Ueber die Aetherbildung aus Alkohol sind von Reynoso (Annal. de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 48, S. 385 ff.) interessante Mittheilungen gemacht. Nachdem früher schon Berthelot gefunden hatte, dass absoluter Alkohol, mit krystallisirtem Chlorcalcium über 300° C. erhitzt, in Aether und Wasser zerfällt, und dass auch Chlorstrontium und sogar Chlorammonium unter gleichen Umständen diese

Zersetzung bewirken, hat Reynoso nachgewiesen, dass noch viele andere Körper dieselbe Eigenschaft haben, selbst solche, welche durchaus keine chemische Verwandtschaft weder zum Aethyloxyd, noch zum Wasser des Alkohols besitzen. Derselbe hat beobachtet, dass, wenn man wasserfreien Alkohol mit durch Fällung erhaltenem trocknen Quecksilberjodid in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre vier bis fünf Stunden lang auf 240° C. erhitzt, der Alkohol grösstentheils in Aether und Wasser umgewandelt wird. Das Jodquecksilber selbst wird dabei nicht chemisch verändert. Bei 300° C. tritt Schwärzung der Masse und Gasbildung ein. Aehnlich, aber in unvollkommener Weise, wirken Bromcadmium und Jodcadmium, ferner verschiedene Chlormetalle, z. B. krystallisirtes Manganchlorür, welches, ohne selbst zersetzt zu werden, die gleiche Gewichtsmenge 98procentigen Alkohols bei 240° C. in 7 bis 8 Stunden vollständig ätherificirt, ebenso Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorcadmium und Kupferchlorür, die jedoch unter gleichen Verhältnissen nur eine partielle Zersetzung bewirken, auch geht dabei das Chlornickel in ein unlösliches basisches Chlorid über. Wie das Manganchlorür bewirken bei 240° C. noch eine vollständige Aetherificirung: krystallisirtes Eisenchlorür und Zinnchlorür. Letzteres wird dabei theilweise zersetzt, und beim Oeffnen der Röhre entweicht Gas. — Quecksilberchlorid, mit Alkohol auf 200° C. bis 240° C. erhitzt, zersetzt sich, die Masse schwärzt sich stark, und beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Gas. Unter den Producten befindet sich ebenfalls Aether.

Von schwefelsauren Salzen bewirken folgende eine Aetherificirung des Alkohols bei 240° C., ohne sich selbst zu verändern: krystallisirte schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Manganoxydul, -Eisenoxydul, -Zinkoxyd, -Cadmiumoxyd und -Kobaltoxydul. — Kali- und Ammoniakalaun, so wie Chromalaun ätherificiren den Alkohol bei 200° C. vollständig unter gleichzeitiger Bildung von basischen Salzen.

Wie durch Kochen einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure in dem S. 103 angegebenen Verhältnisse, so bildet sich Aether auch beim Erhitzen jener Substanzen in hermetisch verschlossenen Röhren schon bei 100° C., und zwar besonders dann in reichlicher Menge, wenn man viel Alkohol mit wenig Schwefelsäure vermischt. Ist die Schwefelsäure im Vergleich zum Alkohol im grossen Ueberschuss vorhanden und die Temperatur hoch, oder die Einwirkung bei niederer Temperatur lange andauernd, so bildet sich nur wenig Aether. Bei Anwendung hoher Temperatur erzeugt sich ölbildendes Gas, niemals jedoch bei 100° C. bis 120° C., bei welcher Temperatur aber schweflige Säure entstehen kann. — Für die Bildung von ölbildendem Gas ist die Anwesenheit concentrirter Schwefelsäure nicht nothwendige Bedingung, man kann es auch mit verdünnter Säure erhalten, wenn nur die Temperatur hoch genug ist, die Einwirkung lange genug unterhalten wird, und die verdünnte Säure im grossen Ueberschuss gegen den Alkohol vorhanden ist. Reynoso hat ferner beobachtet, dass, wenn wässerige Salzsäure mit

inem grossen Ueberschuss von wasserfreiem oder wasserhaltigem Alkool in einer hermetisch verschlossenen Röhre 7 bis 8 Stunden lang auf 40° C. erhitzt werden, die wieder erkaltete Flüssigkeit aus zwei Schichen besteht, deren obere Chloräthyl enthaltender Aether ist, und deren ntere Wasser, Salzsäure, ein wenig Aether und Chloräthyl enthält. Die Ienge des gebildeten Aethers steht im geraden Verhältnisse zur Menge es angewandten Alkohols, und im umgekehrten Verhältnisse zur Menge er angewandten Salzsäure. Lässt man die Einwirkung lange genug ndauern, so vermag eine sehr kleine Menge Salzsäure eine grosse Quantität Alkohol vollständig zu ätherificiren. — Die Bildung von Aether bei Einwirkung von Salzsäure auf viel Alkohol erfolgt auch schon bei niedrigeren Temperaturen als die angegebene, selbst schon bei 100° C., erfordert dann aber längere Zeit. Wird eine Mischung von Alkohol und überschüssiger Salzsäure in verschlossenen Röhren auf 100° C. erhitzt, so erhält man nur Cloräthyl. — Ganz ähnlich der Chlorwasserstoffsäure verhalten sich wässerige Lösungen von Brom- und Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° C.

Das Aethyloxyd geht unter den nämlichen Bedingungen, wie S. 983 beim Alkohol angegeben, mit Zinnchlorid eine chemische Verbindung ein von der Zusammensetzung: $SnCl_2 + 2\,C_4H_5O$.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger wässeriger Jododer Bromwasserstoffsäure auf 200° C. wird der Aether in Jod-, resp. Bromäthyl verwandelt (Reynoso).

Da, wie S. 579 angegeben ist, Kalihydrat bei längerem Erhitzen mit Kohlenoxyd auf 100° C. mit diesem sich zu ameisensaurem Kali verbindet, so liegt nahe zu vermuthen, dass das Aethyloxyd-Kali unter gleichen Verhältnissen sich mit Kohlenoxyd zu propionsaurem Kali vereinige. In dieser Absicht angestellte Versuche haben ein negatives Resultat gegeben; es entsteht nun ameisensaures Kali, und ölbildendes Gas wird frei.

Schwefelsaures Aethyloxyd.

Zu Seite 120. — Dasselbe nimmt nach Strecker trocknes Ammoniakgas unter Erwärmung auf, ohne dass Alkohol oder Wasser frei werden. Das anfangs flüssige Product löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und schiesst beim Verdunsten dieser Lösungen über Schwefelsäure in blättrigen Krystallen an. Diese Verbindung ist das

Aethaminschwefelsaure Ammoniumoxyd: $H_4NO \cdot C_{16}H_{22}NO_3, 4\,SO_3$. Das Salz zerfliesst an feuchter Luft, ist in Aether unlöslich, schmilzt unter 100° C. und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit wenig leuchtender Flamme unter Entbindung eines Geruchs nach Schwefeläthyl. Die Lösungen besitzen einen faden Geschmack, reagiren neutral und bewirken in Metalllösungen keine Niederschläge. Kali-, Natronoder Barytlösung machen schon in der Kälte Ammoniak daraus frei, und es entsteht die betreffende äthaminschwefelsaure Verbindung. In der mit

Chlorbaryum versetzten Lösung des Ammoniaksalzes bewirkt Salpetersäure keine Fällung von schwefelsaurem Baryt, erst nach längerem Stehen entsteht eine Trübung. Dampft man aber die Lösung des Ammoniaksalzes mit überschüssigem Barytwasser im Wasserbade ein, so erfolgt eine totale Zerstörung desselben, und alle Schwefelsäure hinterbleibt als schwefelsaurer Baryt. — Platinchlorid scheidet aus der alkoholischen Lösung des mit Salzsäure versetzten Ammoniaksalzes nur die Hälfte des gesammten Stickstoffgehalts als Platinsalmiak ab. Dampft man hierauf die abfiltrirte, überschüssiges Platinchlorid enthaltende Flüssigkeit im Wasserbade ein, so erhält man daraus unter Zersetzung und Freiwerden von Schwefelsäure, Aethylammonium-Platinchlorid: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,Cl, Pt\,Cl_2$, in goldgelben, glänzenden Blättern krystallisirt.

Das Bleisalz erhält man durch Kochen der Ammoniakverbindung mit Bleioxyd, Fällen des überschüssigen gelösten Bleies aus der abfiltrirten Lösung mit Kohlensäure und Abdampfen in nadelförmigen Krystallen. Es ist in Wasser und gewöhnlichem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol wenig löslich.

Die aus dem Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Aethaminschwefelsäure lässt sich durch langsames Verdunsten concentriren. Wird aber die concentrirte Lösung zum Kochen erhitzt, so erfolgt Zersetzung unter Freiwerden von Schwefelsäure.

Das Barytsalz, durch Kochen des Ammoniaksalzes mit kohlensaurem Baryt erhalten, bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung als leicht lösliche, schwierig krystallisirende Masse zurück.

Die Zusammensetzung der Aethaminschwefelsäure ist, wie man sieht, sehr verschieden von dem unter gleichen Verhältnissen aus dem oxalsauren Aethyloxyd entstehenden oxaminsauren Aethyloxyd, und es möchte schwer fallen, ohne weitere Versuche schon jetzt sich über ihre chemische Constitution eine bestimmte Ansicht zu bilden.

Isäthionsäure.

Zu Seite 134. — Das isäthionsaure Ammoniumoxyd, aus dem Barytsalz durch Zersetzung mittelst kohlensauren Ammoniaks dargestellt, krystallisirt nach Strecker in rhombischen Tafeln, ist in Alkohol leicht löslich. Das trockne Salz schmilzt bei 130° C., ohne Ammoniak zu verlieren; erst bei 210° C. nimmt es an Gewicht ab, unter Ausgabe von Wasser. Wenn man es auf 220° C. so lange erhitzt, bis dieser Verlust 10 bis 12 Procent beträgt, so ist es in eine feste gefärbte Masse verwandelt, die sich in Wasser leicht löst. Auf Zusatz von wenig Alkohol zu dieser wässerigen Lösung fallen gefärbte Flocken nieder, und aus der davon abfiltrirten farblosen Flüssigkeit setzen sich nach Zusatz von mehr Alkohol farblose Krystalle ab, welche identisch sind mit der aus der Ochsengalle abgeschiedenen und Taurin genannten schwefelhaltigen Sub-

anz. Dieses Taurin unterscheidet sich von dem isäthionsauren Ammoiumoxyd durch den Mindergehalt von 2 At. Wasser:

$$\underbrace{H_4NO \, . \, C_4H_5O_2, S_2O_6}_{\text{isäthionsaures Ammoniumoxyd}} - 2\,HO = \underbrace{C_4H_7NS_2O_6}_{\text{Taurin.}}$$

Bezüglich der chemischen Constitution der Isäthionsäure halte ich s für sehr wahrscheinlich, dass dieselbe zu der Aetherschwefelsäure enau in demselben Verhältnisse steht, wie die S. 790 beschriebene Milchäure zur isomeren Aetherkohlensäure, wie folgende Zusammenstellung ler betreffenden rationellen Formeln veranschaulicht:

$$\underbrace{HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O}_{\text{Milchsäure}} \quad \text{isomer der} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_2O_2, O_2}_{\text{Aetherkohlensäure;}}$$

$$\underbrace{HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_4, O}_{\text{Isäthionsäure}} \quad \text{isomer der} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_4, O_2}_{\text{Aetherschwefelsäure.}}$$

Die Isäthionsäure würde demgemäss als Oxyäthylschwefelsäure, d. h. als ein Abkömmling der Aethylschwefelsäure: $HO \, . \, (C_4H_5)S_2O_4, O$, zu betrachten sein, und zu dieser in gleicher Beziehung stehen wie die Oxypropionsäure (Milchsäure) zur Propionsäure:

$$\underbrace{HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O}_{\text{Milchsäure}} \qquad \underbrace{HO \, . \, (C_4H_5)C_2O_2, O}_{\text{Propionsäure;}}$$

$$\underbrace{HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_4\,O}_{\text{Isäthionsäure}} \qquad \underbrace{HO \, . \, (C_4H_5)S_2O_4, O}_{\text{Aethylschwefelsäure.}}$$

Das aus dem isäthionsauren Ammoniumoxyd durch Austritt der Elemente von 2 At. Wasser hervorgehende Taurin ist muthmaasslich nichts anderes, als Amidoäthylschwefelsäure: $HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)S_2O_4, O$, es nimmt dann zwischen der Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure dieselbe Stellung ein, wie das Alanin zwischen der Propionsäure und Milchsäure:

$$\underbrace{HO \, . \, (C_4H_5)C_2O_2, O}_{\substack{\text{Aethylkohlensäure}\\\text{(Propionsäure)}}} \quad \underbrace{HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O}_{\substack{\text{Amidoäthylkohlensäure}\\\text{(Alanin)}}} \quad \underbrace{HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O}_{\substack{\text{Oxyäthylkohlensäure}\\\text{(Milchsäure);}}}$$

$$\underbrace{HO \, . \, (C_4H_5)S_2O_4, O}_{\substack{\text{Aethylschwefel-}\\\text{säure}}} \quad \underbrace{HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)S_2O_4, O}_{\substack{\text{Amidoäthylschwefel-}\\\text{säure (Taurin)}}} \quad \underbrace{HO \, . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_4, O}_{\substack{\text{Oxyäthylschwefelsäure}\\\text{(Isäthionsäure).}}}$$

Methionsäure.

Zu Seite 135. — Das Barytsalz enthält 4 At. Krystallwasser, die erst bei 140° C. entweichen. Die neutralen Salze dieser Säure, welche Buckton und Hofmann Disulfmetholsäure nennen, sind nach der allgemeinen Formel $2\,MO\,.\,(C_2H_2)''\begin{Bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{Bmatrix}O_2$ zusammengesetzt, worin MO ein Atom Metalloxyd bedeutet. Sie wird später bei den organischen Schwefelverbindungen ausführlicher beschrieben werden.

Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Zu Seite 140. — Bei der Darstellung des salpetrigsauren Aethyloxyds nach der S. 140 von Black angegebenen Methode erhält man, wie neuerdings Debus gefunden hat, neben diesem noch verschiedene andere, nicht flüchtige Oxydationsproducte des Alkohols, nämlich die S. 672, 681 und 684 beschriebenen Verbindungen, die Oxyessigsäure, das Glyoxal und die Glyoxylsäure nebst etwas Oxalsäure.

Phosphorsaures Aethyloxyd.

Zu Seite 144. — Man erhält diesen Aether nach Schiff durch Eintragen von Phosphoroxychlorid in absoluten Alkohol, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$\underbrace{3\,(C_4H_5O\,.\,HO)}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{PO_2,Cl_3}_{\text{Phosphor-oxychlorid}} = \underbrace{3\,C_4H_5O\,.\,PO_5}_{\text{phosphorsaures Aethyloxyd}} + 3\,HCl$$

Derselbe bleibt nach Verdunstung des überschüssigen Alkohols und der gebildeten Salzsäure als ölige Flüssigkeit zurück. Er ist sehr leicht zersetzbar. Mit Wasser in Berührung nimmt derselbe selbst in der Kälte nach kurzer Zeit, sogleich aber beim Kochen saure Reaction an. Bei Behandlung von Phosphoroxychlorid mit gewöhnlichem wasserhaltigen Alkohol erhält man statt des phosphorsauren Aethyloxyds, Aetherphosphorsäure.

Nach Clairmont gewinnt man das phosphorsaure Aethyloxyd auch durch Erhitzen von 3 Aeq. Jodäthyl und 1 Aeq. trocknem phosphorsauren Silberoxyd in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. Ausziehen der Masse mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Erhitzen des Rückstandes bis auf 160° C. und Destillation im luftleeren Raume

ei 140° C., oder auch unter dem normalen Luftdruck. In letzterem Falle eht der Phosphorsäureäther bei etwa 210° C. als farblose, übelriechende nd brennend schmeckende Flüssigkeit über. Er hat bei 0° C. 1,086 pecif. Gewicht, beginnt bei 210° C. zu sieden, doch steigt die Siedetemeratur rasch auf 240° bis 250° C. Bei dieser Temperatur tritt Verkohung ein und der Rückstand ist sauer.

Erhitzt man den Phosphorsäureäther mit einer absolut-alkoholischen Lösung von Ammoniak in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 250° C., so erfolgt Zersetzung unter Bildung von diäthyloxydphosphorsaurem Ammoniumoxyd, welches nach dem Verdunsten im Wasserbade als krystallinische Masse zurückbleibt, und Aethylamin:

$$\underbrace{3\,C_4H_5O\,.\,PO_5}_{\text{phosphorsaures Aethyloxyd}} + 2\,H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\H_4NO\end{matrix}\right\}PO_5}_{\text{diäthyloxydphosphorsaures Ammoniumoxyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylamin.}}$$

Pyrophosphorsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,PO_5$. — Nach Clermont erhält man diese Verbindung durch Erhitzen von 2 Aeq. Jodäthyl mit mehr als 1 Aeq. trocknem pyrophosphorsauren Silberoxyd in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre im Wasserbade. Ein Ueberschuss des Silbersalzes ist nothwendig, da man im andern Falle, in Folge einer Zersetzung des überschüssigen Jodäthyls, eine mit Jod imprägnirte und davon schwierig zu befreiende Masse erhält. Nach beendeter Zersetzung wird das Ganze mit reinem Aether versetzt, die ätherische Lösung des erzeugten pyrophosphorsauren Aethyloxyds vom Jodsilber abfiltrirt und der Aether durch Destillation im Wasserbade entfernt. Um die letzten Spuren von Aether und etwa noch beigemengtem Jodäthyl vollkommen zu entfernen, lässt man durch die so erhaltene dickliche Flüssigkeit, während sie auf 130° C. erhitzt ist, einen Strom trockner Luft streichen, und erhitzt schliesslich im Vacuum auf 140° C.

Es ist ein zähes Liquidum von eigenthümlichem Geruch, brennendem Geschmack und 1,175 specif. Gewicht bei 17° C., löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Einige Tage der Luft ausgesetzt, nimmt es daraus gegen 14 Proc. Wasser auf und wird damit sogleich sauer. Auch mit Kalilauge zerlegt es sich leicht unter Bildung eines krystallisirenden zerfliesslichen Salzes, wahrscheinlich ätherphosphorsaures Kali. In der Spiritusflamme verbrennt es mit gelber Flamme und Verbreitung weisser Dämpfe. — Es lässt sich nicht unverändert destilliren. Bei 200° bis 210° C. tritt Verkohlung ein und die Masse wird sauer, während dreibasisch-phosphorsaures Aethyloxyd übergeht.

Aethylphosphorigsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,(C_4H_5)\,PO_4$. Es bildet sich nach Railton durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf absoluten Alkohol. Ersteres wird dem in einer mit Kälte-

mischung umgebenen tubulirten Retorte befindlichen Alkohol tropfenw…
hinzugefügt, die Mischung hernach eine Zeitlang erhitzt, so dass das V…
dampfende condensirt wieder zurückfliesst, und dann der Destil…
unterworfen, wobei das zwischen 180° und 196° C. Uebergehende be…
sonders gesammelt wird. Was bei wiederholter Rectification dieses De…
stillats zwischen 188° und 191° C. übergeht, ist äthylphosphorigsaures
Aethyloxyd. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,(C_4H_5O\,.\,HO) + PCl_3 = 2\,C_4H_5O\,.\,C_4H_5PO_4 + 3\,HCl$$

Man erhält diese Verbindung auch leicht durch Behandlung … Aethyloxyd-Natron mit Dreifach-Chlorphosphor. Zu trocknem, durch Er… hitzen auf 120° C. vom Alkohol befreiten Aethyloxyd-Natron wird in e… geräumigen tubulirten Retorte, deren Hals mit dem unteren Ende … Kühlapparates verbunden ist, durch ein in den Tubulus einges… Trichterrohr eine genau abgewogene Menge (1 Aeq. auf 3 Aeq. des … gewandten Natriums) Dreifach-Chlorphosphor, der zuvor noch mit … fünffachen Volumen reinen Aethers vermischt ist, tropfenweise … bracht. Die jedesmalige Einwirkung ist sehr heftig; wenn zuletzt A… eingetragen ist, wird noch weiter so lange erhitzt, bis die aus der Re… torte und dem Kühlapparate entweichenden Dämpfe Lackmuspapier … mehr röthen. Der Aether wird nun im Wasserbade abdestillirt, die Ret… darauf im Oelbade anhaltend auf 200° C. erhitzt, und das bei d… Temperatur übergehende Product in einem Strome von Wasserstoff, … Oxydation durch die Luft zu verhüten, rectificirt. Was bei 188° C. … geht, ist reines äthylphosphorigsaures Aethyloxyd.

Es ist eine neutrale, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, … liche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und 1,075 specif. Gew… Es siedet in einer Atmosphäre von Wasserstoff constant bei 188 C., … atmosphärischer Luft bei 191° C., brennt mit bläulich weisser Fl… Seine Dampfdichte ist = 5,8 gefunden (berechnet 5,763).

Wird 1 Aeq. äthylphosphorigsaures Aethyloxyd einer heissen wäs… rigen Lösung von 1 Aeq. Aetzbaryt zugefügt und die Mischung ei… Minuten lang gelinde erhitzt, so entweicht Alkohol, die Flüssigkeit … neutral und setzt beim vorsichtigen Verdampfen im Wasserbade die Ver… bindung:

Aethylphosphorigsaures Aethyloxyd-Bariumoxyd
$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\}\,.\,(C_4H_5)\,PO_4$, als krystallinische Masse ab. Dieses Salz … Wasser äusserst leicht löslich und zerfliesslich, auch löslich in verd… tem Alkohol, aber nur sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. — Das durch doppelte Zersetzung daraus erhaltene Kalisalz krystallisirt schw… in concentrisch vereinigten dünnen Blättchen; es ist zerfliesslich, in Al… kohol löslich, aber unlöslich in Aether. Das Natronsalz konnte … krystallisirt erhalten werden. Auch die Verbindung mit Nickel, Zi…

Eisen und Magnesia sind äusserst löslich in Wasser und nicht zu krystallisiren, aber unlöslich oder schwer löslich in Alkohol. Die Lösung des Kupferoxydsalzes setzt beim Verdunsten im Vacuum metallisches Kupfer ab.

Wird 1 Aeq. äthylphosphorigsaures Aethyloxyd mit der heissen wässerigen Löseng von 2 Aeq. Aetzbaryt vermischt und noch eine Zeitlang gelinde erhitzt, so wird ebenfalls Alkohol frei, und es entsteht

Aethylphosphorigsaurer Baryt: $2\,BaO.(C_4H_5)PO_4$, welches Salz jedoch ebenso wenig wie andere durch doppelte Zersetzung daraus erhaltenen Salze krystallisirt.

Dieselbe Verbindung scheint sich auch bei Anwendung von mehr als 2 Aeq. Aetzbaryt zu bilden, und scheidet sich mit dem überschüssigen Barythydrat aus, wenn man die gelinde erhitzte Mischung im Vacuum verdunsten lässt. Wird ihre wässerige Lösung aber gekocht, so entsteht Alkohol und phosphorigsaurer Baryt: $2\,BaO.HPO_4 + HO$, der sich in glänzenden Schuppen abscheidet:

$$2\,BaO.(C_4H_5)PO_4 + 2\,HO = 2\,BaO.HPO_4 + C_4H_5O.HO.$$

Borsaures Aethyloxyd.

Zu Seite 154. — Basisches borsaures Aethyloxyd: $3\,C_4H_5O.BO_3$. Nach H. Rose erhält man diese Verbindung am leichtesten durch Destillation einer Mischung von ätherschwefelsaurem Kali mit einem Ueberschuss von entwässertem Borax bei 100° bis 120° C. Es ist nothwendig, dass die angewandten Materialien vollkommen trocken sind.

Kohlensaures Aethyloxyd.

Zu Seite 159. — Man erhält es nach Clermont leicht, wenn man kohlensaures Silberoxyd trocken mit Jodäthyl zu gleichen Aequivalenten in einer hermetisch verschlossenen Röhre anhaltend auf 100° C. erhitzt, und hernach das flüchtige Product im Oelbade abdestillirt. Durch Rectification lässt es sich von dem leichter flüchtigen, unzersetzt gebliebenen Jodäthyl leicht befreien.

Durch Erhitzen mit Ammoniak in einer verschlossenen Röhre auf 100° C. wird es in carbaminsaures Aethyloxyd verwandelt, und wenn man die Temperatur auf 180° C. steigen lässt, so geht dieses durch weitere Einwirkung des Ammoniaks in Harnstoff über.

Carbaminsaures Aethyloxyd.

Zu Seite 165. — Wird carbaminsaures Aethyloxyd mit überschüssigem wässerigen Ammoniak in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 180° C. erhitzt, so entsteht daraus Harnstoff:

$$\underbrace{C_4H_5O.C_2O_3,\ H_2N}_{\text{carbaminsaures Aethyloxyd}} + H_3N = \underbrace{C_2H_4N_2O}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{C_4H_5O.HO}_{\text{Alkohol,}}$$

welcher beim nachherigen Verdampfen der wässerigen Lösung auskrystallisirt und durch Waschen mit Aether von noch beigemengtem unveränderten carbaminsauren Aethyloxyd vollends befreit wird.

Aethylcarbaminsaures Aethyloxyd (Aethylurethan).

Zusammensetzung: $C_4H_5O\ .\ C_2O_3,\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Es ist eine farblose, ätherartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, an den des kohlensauren Aethyloxyds erinnernden Geruch. Es hat 0,986 specif. Gewicht bei 21° C., siedet bei 174° C. Seine Dampfdichte ist gleich 4,071 gefunden (berechnet 4,058).

Diese Aetherart entsteht nach der Seite 179 entwickelten Gleichung aus cyansaurem Aethyloxyd und Alkohol durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung von beiden zu etwa gleichen Volumen, in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. Versetzt man hernach den Inhalt der Röhre, der nun den Geruch des cyansauren Aethyloxyds gänzlich verloren hat, mit Wasser, so sondert sich das gebildete äthylcarbaminsaure Aethyloxyd auf der Oberfläche als leichtere Flüssigkeitsschicht ab. Sie wird abgehoben, destillirt, und das zwischen 170° und 180° C. Uebergegangene wiederholt rectificirt.

Wie das carbaminsaure Aethyloxyd durch Erhitzen mit Kalilauge in Alkohol, kohlensaures Kali und Ammoniak zerfällt, so erhält man auf gleiche Weise aus dem äthylcarbaminsauren Aethyloxyd kohlensaures Kali, Alkohol und Aethylamin:

$$\underbrace{C_4H_5O.C_2O_3,\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{äthylcarbaminsaures Aethyloxyd}} + 2\,(KO.HO) = 2\,KO.C_2O_4 + \underbrace{C_4H_5O\ .\ HO}_{\text{Alkohol}}$$

$$\underbrace{+ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylamin.}}$$

Das äthylcarbaminsaure Aethyloxyd lässt sich mit Schwefelsäure mischen, ohne davon weiter verändert zu werden; erst beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, wobei unter Kohlensäureentwickelung Aetherschwe-

felsäure und Aethylamin entstehen, welches letztere mit der Schwefelsäure vereinigt bleibt:

$$\underbrace{C_4H_5O.C_2O_3, \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{äthylcarbaminsaures Aethyloxyd}} + 2HO.S_2O_6 = C_2O_4 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylamin.}}$$

Cyansaures Aethyloxyd.

Zu Seite 177. — Das cyansaure Aethyloxyd absorbirt trocknes Salzsäuregas und verbindet sich damit zu einer bei 95° C. unzersetzt siedenden Flüssigkeit von penetrantem Geruch, deren Dampf die Augen stark angreift. Dieselbe ist nach der Formel $C_4H_5O.C_2NO, HCl$ zusammengesetzt. Mit Wasser in Berührung, zersetzt sie sich augenblicklich und mit grosser Heftigkeit in Kohlensäure und Aethylammoniumchlorid: $C_4H_5O.C_2NO, HCl + 2HO = C_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$. Jene Verbindung des cyansauren Aethyloxyds mit Salzsäure erhält man auch durch Behandlung von Diäthylharnstoff mit trocknem Salzsäuregas und nachherige Destillation, wobei zugleich Aethylammoniumchlorid entsteht.

Cyanursaures Aethyloxyd.

Zu Seite 180. — Nach Limpricht's späteren Beobachtungen hat die Seite 180 erwähnte terpentinartige, in Wasser lösliche Verbindung, welche aus dem cyanursauren Aethyloxyd durch Kochen mit Barytwasser neben kohlensaurem Baryt entsteht und beim Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit im Wasserbade als ein in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslicher Syrup zurückbleibt, die Zusammensetzung: $C_{16}H_{17}N_3O_4$. Ihre Bildung geschieht nach der Gleichung:

$$\underbrace{3C_4H_5O.C_6N_3O_3}_{\text{cyanursaures Aethyloxyd}} + 2(BaO.HO) = C_{16}H_{17}N_3O_4 + 2BaO.C_2O_4.$$

Bei der Destillation zerfällt dieselbe in Diäthylharnstoff und cyansaures Aethyloxyd:

$$C_{16}H_{17}N_3O_4 = \underbrace{C_2H_2(C_4H_5)_2N_2O_2}_{\text{Diäthylharnstoff}} + \underbrace{C_4H_5O.C_2NO}_{\text{cyansaures Aethyloxyd.}}$$

Trocknes Chlorgas wirkt auf gepulvertes cyanursaures Aethyloxyd bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, und auch bei 100° C. nur sehr wenig ein. Bei 150° C. wird es aber stark absorbirt, und unter Salzsäureentwickelung bildet sich eine schwach gelbliche, in der Kälte zähe Masse. Dieselbe wird, wenn die Bildung von Salzsäure aufhört, zur Entfernung von etwas unverändertem Cyanursäureäther und anhängender

Salzsäure in absolutem Alkohol gelöst. In dieser Lösung bewirkt Wa... eine milchige Trübung, und nach längerem Stehen scheidet sich ... syrupartiger Körper ab, welcher, auf gleiche Weise noch mehrmals oder so oft behandelt, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr sauer re-girt und schliesslich, über Schwefelsäure getrocknet, hart und vollkommen durchsichtig erscheint, zuweilen auch krystallinische Structur annimmt.

Diese Verbindung ist vierfach gechlortes cyanursaures Aethyl...: $C_{18}(H_{11}Cl_4)N_3O_6$. Sie ist in Wasser unlöslich, in absolutem Alk... leicht löslich, wird beim Erwärmen zähe, dann dünnflüssig; lässt s... nicht unzersetzt destilliren. Die alkoholische Lösung wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, aber durch alkoholische Kalilauge unter Abscheidung von kohlensaurem Kali und Chlorkalium zerlegt. Wird aus der davon abfiltrirten Lösung das Kali durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, die filtrirte Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und dann mit Wasser vermischt, so scheidet sich eine dem gechlorten Cyanursäure-äther sehr ähnliche zähe Substanz aus, die, wie jene Verbindung weiter behandelt und gereinigt, nach der Formel $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$ zusammengesetzt zu sein scheint. (Der gefundene Procentgehalt stimmt mit dem berechneten wenig überein.)

Aethylchlorür.

Zu Seite 184. — Schmilzt man ein mit wasserfreier Schwefelsäure gefülltes dünnes Glasgefäss in eine Chloräthyl enthaltende Glasröhre ..., zerbricht dann das erstere Gefäss durch Schütteln, und lässt so die Säure sich in dem Chloräthyl auflösen, so hinterbleibt, wenn man hernach aus der geöffneten Röhre das überschüssige Chloräthyl bei 15° C. abdestillirt hat, eine stechend riechende, farblose, ölartige Flüssigkeit, welche die Elemente von 1 At. Chloräthyl und 1 At. zweibasischer Schwefelsäure enthält: $C_4H_5Cl.S_2O_6$. Dieselbe sinkt im Wasser unter und zersetzt sich damit langsam in Salzsäure, Schwefelsäure und Alkohol, von dem ein Theil mit der Schwefelsäure zu Aetherschwefelsäure vereinigt bleibt (Williamson). Dieses Verhalten und ihre Entstehung lassen vermuthen, dass die Verbindung eine dem chlorkohlensauren Aethyloxyd analoge Zusammensetzung habe, nämlich chlorschwefelsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.S_2O_5Cl$, sei:

$$C_4H_5Cl + S_2O_6 = C_4H_5O.S_2O_5Cl.$$

Auch hat Williamson dieselbe auf ganz ähnliche Weise gewonnen, wie man das chlorkohlensaure Aethyloxyd aus Chlorkohlenoxyd und Alkohol darstellt, nämlich durch Behandlung von Alkohol mit Schwefeloxychlorid, $(S_2O_4Cl_2)$, wobei neben dem chlorschwefelsauren Aethyloxyd auch Chlorwasserstoff entsteht.

Es ist zu prüfen, ob nicht etwa das chlorschwefelsaure Aethyloxyd oder die Mischung von Chloräthyl und wasserfreier Schwefelsäure beim Erhitzen auf 100° C. und darüber in die jener Verbindung isomer...

Chloräthylschwefelsäure: $HO . \left(C_4 \left\{ {H_4 \atop Cl} \right.\right) S_2 O_5$, übergeht, und ob nicht das in Wasser lösliche Barytsalz, welches Williamson gewann, als er das durch Wasser erhaltene Zersetzungsproduct des chlorschwefelsauren Aethyloxyds mit kohlensaurem Baryt neutralisirte, und welches er für ätherschwefelsauren Baryt gehalten hat, chloräthylschwefelsaurer Baryt ist.

Aethylbromür.

Zu Seite 187. — Die Seite 188 besprochene Bildung des Aethylbromürs vermittelst Brom, Phosphor und Alkohol geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{6\,(C_4H_5O\,.\,HO)}_{\text{Alkohol}} + 5\,Br + P = \underbrace{5\,C_4H_5Br}_{\text{Aethylbromür}} + \underbrace{\left.{C_4H_5O \atop 2\,HO}\right\}PO_5}_{\text{Aether-phosphorsäure}} + 4\,HO.$$

Nach dieser Gleichung müsste man 32 Thle. Phosphor, 400 Thle. Brom und 276 Thle. absoluten Alkohol auf einander einwirken lassen, um alles Brom in Bromäthyl überzuführen. Nach Reynoso wendet man zweckmässig einen kleinen Ueberschuss von absolutem Alkohol an, nämlich statt der berechneten Menge: 320 Thle., und verfährt am besten auf folgende Weise (Annal. de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 48, S. 401).

Man bringt die ganze Menge absoluten Alkohols (320 Thle.) in ein Gefäss mit flachem Boden, setzt etwas Brom und dann unter guter Abkühlung etwas Phosphor hinzu, und wiederholt dies abwechselnd, wobei Phosphor immer im Ueberschuss vorhanden sein muss. Nachdem auf diese Weise alles Brom (400 Thle.) und aller Phosphor (32 Thle.) eingetragen sind, lässt man die Mischung vollständig erkalten, bringt sie in ein verschliessbares Gefäss, fügt noch ein Stückchen Phosphor hinzu, und schüttelt damit, bis die röthliche Farbe der Flüssigkeit nahezu verschwunden ist. Man destillirt nun das Ganze aus einer tubulirten Retorte bei gelinder Wärme, bis der Rückstand anfängt sich zu schwärzen und zu schäumen, zu welchem Zeitpunkt alles Bromäthyl übergegangen ist. — Das Destillat wird mit Wasser versetzt, die ausgeschiedene untere, schwere Flüssigkeit mit schwach alkalischem Wasser geschüttelt, und nach nochmaligem Waschen mit reinem Wasser über Chlorcalcium mehrere Stunden hingestellt. Die Menge des schliesslich durch Rectification rein erhaltenen Bromäthyls kommt der aus dem angewandten Brom berechneten Gewichtsmenge ziemlich nahe.

Nach de Vry erhält man Bromäthyl auch durch Destillation von 4 Thln. gepulverten Bromkaliums mit 5 Thln. einer Mischung von 2 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. 96procentigen Alkohols.

Bromäthyl wird durch 10stündiges Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf

100° C. vollständig in Bromkalium und Aethyloxyd umgewandelt, und zwar entsteht hierbei von letzterem fast noch einmal so viel, als das Aethyl des angewandten Aethylbromürs hätte liefern können (Berthelot). Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\underbrace{(C_4H_5)Br}_{\text{Aethyl-bromür}} + \underbrace{KO.C_4H_5O}_{\text{Aethyloxyd-Kali}} = \underbrace{2\,C_4H_5O}_{\text{Aether}} + KBr.$$

Auch durch wässerige Kalilauge wird das Aethylbromür in Bromkalium und Aether (nicht Alkohol, wie man erwarten sollte) zersetzt, doch geht diese Umwandlung sehr langsam (nach einmonatlichem Erhitzen auf 125° C.) vollständig von Statten. Zugleich entsteht eine kleine Menge eines gasförmigen Körpers.

Bei 12stündigem Erhitzen von Bromäthyl mit dem gleichen Gewicht oder mehr Wasser auf 200° C. verwandelt es sich in Aether, ölbildendes Gas und Bromwasserstoff. Ausserdem bildet sich noch von dem sogenannten Weinöl (s. d. Seite 120). Wenn die Menge des Wassers das Dreifache von dem Gewicht des angewandten Bromäthyls beträgt, so bleibt von letzterem nur wenig unzersetzt.

Bromäthyl und Alkohol zerlegen sich unter den nämlichen Verhältnissen in Aether und Bromwasserstoff, und zwar können kleine Mengen Bromäthyl auf diese Weise beträchtliche Quantitäten Alkohol in Aether verwandeln; dabei bleibt immer etwas Bromäthyl unzersetzt.

Aethyljodür.

Zu Seite 189. — Zur Darstellung des Jodäthyls sind noch verschiedene Vorschriften gegeben. Reynoso (Annal. de Chim. et de Phys. [3] Bd. 48, Seite 409), welcher von der Annahme ausgeht, dass Phosphor, Jod und Alkohol beim Zusammenkommen nach folgender Gleichung auf einander einwirken:

$$\underbrace{6\,(C_4H_5O.HO)}_{\text{Alkohol}} + 5\,J + P = \underbrace{5\,C_4H_5J}_{\text{Aethyl-jodür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5}_{\text{Aetherphosphor-säure}} + 4\,HO,$$

berechnet daraus das Verhältniss von 276 Thln. Alkohol, 630 Thln. Jod und 32 Thln. Phosphor; er hat jedoch gefunden, dass es zur Erzielung einer reichlichen Menge des Products zweckmässig sei, sowohl Alkohol als auch Phosphor in grösserer Menge anzuwenden, von letzterem aber deshalb mehr, weil bei der Operation immer ein Theil in die rothe passive Modification übergeht. Die besten Verhältnisse sind nach ihm 2.. Thle. absoluter Alkohol, 630 Thle. Jod und Phosphor in angemessener zureichender Menge.

Man bringt den Alkohol in ein Gefäss mit flachem Boden und enger Oeffnung, am besten in eine sogenannte Spiritusflasche, löst darin unter

Schütteln ein wenig Jod auf und fügt dann ein Stückchen abgetrockneten Phosphors hinzu. Wenn unter häufigem Schütteln des in Eiswasser eingetauchten Gefässes der Inhalt farblos geworden ist, trägt man aufs Neue kleine Mengen Jod und Phosphor abwechselnd ein, wobei stets für gute Abkühlung Sorge zu tragen ist. Wenn endlich alles Jod verwandt und kein freies Jod mehr in Lösung ist, sieht man auf dem Boden des Gefässes eine beträchtliche Schicht Jodäthyl sich aussondern und den rothen Phosphor bedecken, etwa die Hälfte von der ganzen zu erhaltenden Menge. Die darüber stehende Schicht ist stark braun gefärbt. Man giesst nun das Ganze durch einen Amianth enthaltenden Trichter (um den amorphen Phosphor zurückzuhalten) in eine tubulirte Retorte, und destillirt bei gelinder Wärme, bis das Destillat anfängt sich zu färben, und Wasser daraus kein Jodäthyl mehr aussondert. Aus dem Destillat wird durch Schütteln zuerst mit alkalihaltigem, hernach mit reinem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification das Jodäthyl leicht rein erhalten.

Bei obiger Bildung des Jodäthyls ist der chemische Zersetzungsprocess jedenfalls ein anderer, als bei der Einwirkung von Brom und Chlor auf Phosphor und Alkohol, da Jod und Phosphor sich nicht, wie man irrthümlicher Weise früher meinte, und wie auch Seite 189 angegeben ist, zu Fünffach-Jodphosphor verbinden, sondern die Verbindung PJ_2 oder PJ_3 erzeugen. Demnach müssen auch die anzuwendenden Mengen von Phosphor, Jod und Alkohol andere sein, als Reynoso aus obiger Formel berechnet. Lautemann hat nun durch eine Reihe von Versuchen gefunden, dass das beste Verhältniss folgendes ist: 500 Thle. Jod, 500 Thle. absoluter Alkohol und höchstens 50 Thle. Phosphor, also etwas mehr als 1 Aeq. Phosphor auf 3 Aeq. Jod. Ich halte nach den Versuchen Lautemann's das nachstehend angegebene Verfahren zur Darstellung des Jodäthyls für bei Weitem das zweckmässigste, da es in kürzester Zeit ohne umständliche Manipulationen die grösste Ausbeute davon liefert.

Man übergiesst in einer geräumigen tubulirten Retorte 500 Gramme Jod mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten oder 95grädigen Alkohols, taucht dann die Retorte in einen Eimer mit kaltem Wasser und lässt durch den Tubulus nach und nach kleine, zuvor in Alkohol abgewaschene Stückchen Phosphor in die Mischung fallen. Die ersten Stückchen bewirken eine sehr lebhafte Reaction und starke Wärmeentwickelung, weshalb sie besonders zu Anfang recht klein sein müssen. Nachdem auf diese Weise mehrere Gramme Phosphor eingetragen sind, was etwa 5 bis 10 Minuten Zeit erfordert, kann man die übrige Portion Phosphor in grösseren Stücken und auch rascher nach einander hinzufügen. Jedenfalls ist hierfür die Stärke der Reaction maassgebend, die später bedeutend abnimmt. Sobald aller Phosphor eingebracht ist, wird die Retorte mit ihrem noch braun gefärbten Inhalt über freiem Feuer erhitzt, und das Destillat durch einen mit Eiswasser gefüllten Kühlapparat möglichst gut abgekühlt. Man setzt die Destillation fort, bis Wasser aus dem

Uebergehenden keine schwere Tropfen von Jodäthyl mehr ansetzt. Das Destillat wird dann, wie oben angegeben, weiter behandelt. In der rückständigen Masse lässt sich nach Verdünnung mit Wasser durch rauchende Salpetersäure kein Jod mehr entdecken. Lautemann erhielt auf diese Weise aus 500 Grammen Jod etwas über 560 Gramme reines Jodäthyl. Nach der Berechnung hätten 614 Gramme gewonnen werden müssen. Die Ausbeute beträgt demnach 91 Procent der berechneten Menge.

Das Jodäthyl erleidet durch Erhitzen mit Wasser auf 150° C. eine Zersetzung unter Bildung von Aether; nach zwölfstündigem Erhitzen mit Wasser auf 200° C. ist es grösstentheils in Aether, ölbildendes Gas, Jodwasserstoff und etwas Weinöl verwandelt.

Mit Alkohol mehrere Stunden lang auf 200° C. erhitzt, erfährt es die nämliche Veränderung wie das Bromäthyl (Seite 998), nur geht die Zersetzung langsamer von Statten.

Durch Erhitzen von Jodäthyl mit wässeriger oder ätherischer Lösung von Quecksilberchlorid auf 100° C. entstehen Jodquecksilber und Aethylchlorür.

Aethylcyanür.

Zu Seite 192. — Der widrige Geruch, welchen das aus ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium bereitete Cyanäthyl besitzt, scheint diesem nicht eigenthümlich zu sein, sondern von einer Verunreinigung durch kleine Mengen cyansauren Aethyloxyds herzurühren. Ich habe schon früher beobachtet, dass dieser Geruch beim Schütteln jenes Products mit sehr verdünnter Salzsäure fast augenblicklich verschwindet, und neuerdings hat auch Limpricht die Erfahrung gemacht, dass das rohe Cyanäthyl durch Vermischen mit Salpetersäure, Einleiten von salpetriger Säure, Destilliren, Schütteln des Destillats mit verdünnter Kalilauge, Waschen mit Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium seinen ekelhaften Geruch vollkommen verliert. Das so gereinigte Cyanäthyl ist ein angenehm riechendes Liquidum, welches constant bei 97° bis 98° C. siedet.

Das Erhitzen des trocknen Gemenges von ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium geschieht am besten in Medicinflaschen oder kleinen Kölbchen, deren man mehrere, auf einem Drahtnetz über Kohlenfeuer schwach geneigt liegend, zugleich erhitzt. Die Hälse der Flaschen sind durch eine mittelst Kork eingesetzte weite gebogene Glasröhre mit einem Kühlapparat verbunden. Das hierbei in Menge entweichende Gas ist Aethylwasserstoff.

Nach dem Seite 193 beschriebenen, von Williamson angegebenen Verfahren erhält man nicht reines Cyanäthyl, sondern stets nur eine alkoholische Lösung desselben, die sich zur Umwandlung des Cyanäthyls in Propionsäure vorzüglich eignet.

Nach Buckton und Hofmann (Annal. d. Chem. Bd. C, S. 147) wird das reine Cyanäthyl am zweckmässigsten aus dem Propioxylamid durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure gewonnen. Man bereitet zunächst propionsaures Aethyloxyd, und durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit dem gleichen Volumen concentrirter Ammoniakflüssigkeit in einem eisernen Digestor auf 130° C. Propioxylamid. Letzteres, durch Destillation von dem gleichzeitig gebildeten Alkohol befreit und sorgfältig getrocknet, wird mit dem gleichen Volumen wasserfreier Phosphorsäure gemischt. Unter heftiger Reaction destillirt alsdann Cyanäthyl (s. S. 193) mit etwas Blausäure und Propionsäure farblos über. Um die letzten Antheile des flüchtigen Products überzutreiben, bedarf es später einer ziemlich hohen Temperatur. Das Destillat wird dann mit einer hinreichenden Menge verdünnter Kalilauge geschüttelt, um die Säure zu neutralisiren, darauf das als klare Oelschicht sich oben ansammelnde Cyanäthyl abgehoben, und zur Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit nochmals über wasserfreier Phosphorsäure rectificirt.

Durch rauchende Schwefelsäure wird das Cyanäthyl nach **Buckton und Hofmann** (a. o. O.) in Disulfätholsäure umgewandelt, eine Säure, welche von 2 At. zweibasischer Schwefelsäure, $2\,[2\,HO\,.\,(S_2O_4)\,O_2] = 4\,HO\,.\left.\begin{cases}S_2O_4\\S_2O_4\end{cases}\right\}''''O_4$ derivirt, worin 2 Atome der die Basicität bedingenden vier Sauerstoffatome durch ein Atom des zweiatomigen Aethylens, C_4H_4, ersetzt sind: Disulfäthylsäure $= 2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left.\begin{cases}S_2O_4\\S_2O_4\end{cases}\right\}''''O_2$. Gleichzeitig entstehen schwefelsaures Ammoniumoxyd und Kohlensäure:

$$\underbrace{(C_4H_5)\,C_2N}_{\text{Aethylcyanür}} + 3\,(2\,HO\,.\,S_2O_6) = 2\,HO\,.\,\underbrace{(C_4H_4)''\left.\begin{cases}S_2O_4\\S_2O_4\end{cases}\right\}''''O_2}_{\text{Disulfätholsäure}}$$

$$+ \underbrace{\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6}_{\text{saures schwefels. Ammoniumoxyd}} + C_2O_4.$$

Der Disulfätholsäure geht bei obigem Process die Bildung der analog zusammengesetzten Schwefelpropiensäure, $2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left.\begin{cases}S_2O_4\\C_2O_2\end{cases}\right\}''''O_2$, voraus, nach folgender Gleichung:

$$(C_4H_5)\,C_2N + 3\,(2\,HO\,.\,S_2O_6) = 2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left.\begin{cases}S_2O_4\\C_2O_2\end{cases}\right\}''''O_2$$

$$+ \left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6 + S_2O_6.$$

Das Cyanäthyl geht mit verschiedenen Chloriden chemische Verbindungen ein, von denen **Henke** folgende dargestellt hat.

Cyanäthyl mit Fünffach-Chlorantimon: $(C_4H_5)C_2N + SbCl_5$. Beide vereinigen sich unter sehr starker Wärmeentwickelung, weshalb

die Mischung in einer mit Schnee und Kochsalz abgekühlten Retorte vorgenommen werden muss, aus der man hernach das überschüssige Cyanäthyl abdestillirt. Jene Verbindung bleibt dann als gelbe Masse zurück, die sich nicht unzersetzt destilliren lässt.

Cyanäthyl mit Zinnchlorid, $(C_4H_5)C_2N + SnCl_2$, ist eine feste Verbindung, die nach dem Vermischen beider Flüssigkeiten sich krystallinisch ausscheidet. Die Krystalle verlieren beim längeren Stehen über Schwefelsäure Cyanäthyl.

Cyanäthyl mit Titanchlorid, $(C_4H_5)C_2N + TiCl_2$, scheidet sich nach dem Vermischen der beiden Bestandtheile, was ohne erhebliche Erhitzung geschieht, beim Schütteln in schneeweissen krystallinischen Krusten aus. Die Verbindung lässt sich unzersetzt destilliren.

Die auf ähnliche Weise dargestellten Verbindungen des Cyanäthyls mit Platin- und Goldchlorid sind nach den Formeln $(C_4H_5)C_2N + PtCl_2$ und $(C_4H_5)C_2N + AuCl_3$ zusammengesetzt.

Cyanäthyl mit Chlorkohlenoxyd, $(C_4H_5)C_2N + C_2O_2Cl_2$, entsteht durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Cyanäthyl unter starker Wärmeentwickelung, weshalb mit Schnee abgekühlt werden muss. Das wasserhelle Product entwickelt in Berührung mit Wasser ein mit blauer Flamme brennendes Gas in reichlicher Menge.

Cyanäthyl mit Chlorcyan, $(C_4H_5)C_2N + C_2NCl$, entsteht durch lange anhaltendes Einleiten von Chorcyan in Cyanäthyl. Es ist eine zwischen 60° und 68° C. siedende farblose Flüssigkeit, welche die Respirationsorgane und Augen heftig reizt, und sich von selbst nach kurzer Zeit wieder in ihre Bestandtheile zerlegt, beim Vermischen mit Wasser sogleich unter Wärmeentwickelung.

Eine Doppelverbindung von Cyanäthyl mit Cyansilber, $(C_4H_5)C_2N + AgCy$, erhält man durch Erhitzen gleicher Aequivalente Jodäthyl und Cyansilber in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° C. Es entsteht ein dickflüssiges beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, aus welchem durch Destillation kein reines Cyanäthyl gewonnen werden kann. Aus diesem Product wird jene Verbindung durch wiederholtes Auskochen mit Wasser ausgezogen; sie scheidet sich hernach beim Erkalten der Lösung krystallinisch ab. Diese Krystalle, zwischen Papier rasch getrocknet, sind mikroskopische quadratische Säulen, in Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich, schmelzen zwischen 80° und 90° C. und verlieren an der Luft allmälig ganz ihren unangenehmen Geruch, worauf schliesslich Cyansilber mit der Form jener Krystalle zurückbleibt.

Aethylrhodanür.

Zu Seite 194. — Die nämliche Zersetzung, welche das Aethylrhodanür, wie S. 194 angeführt, durch concentrirte alkoholische Kalilauge erfährt, bewirkt nach Brüning auch wässerige Kaliflüssigkeit oder Barytwasser, wenn es damit in hermetisch verschlossenen Röhren mehrere

Tage lang auf 100° C. erhitzt wird. Das neben Cyankalium und dem gleichzeitig entstehenden cyansauren Kali gebildete schwefelhaltige Product ist Zweifach-Schwefelkalium. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $2\,(C_4H_5C_2NS_2) + 2\,KO = 2\,C_4H_5S_2 + KC_2N + KO\,.\,C_2NO$.

Aethylferrocyanür.

Zusammensetzung: $2\,(C_4H_5)\,.\,Cfy = 2\,(C_4H_5Cy) + FeCy$. — Nachdem man eine alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure unter starker Erkältung mit Salzsäuregas gesättigt hat, setzt sich alsbald eine grosse Menge fast farbloser Krystalle ab, die, von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Fliesspapier getrocknet und über Aetzkalk von anhängender Feuchtigkeit und Salzsäure vollends befreit, an der Luft sich leicht zersetzen und unter Bildung von Eisencyanür bläuen.

Diese Krystalle sind eine Doppelverbindung von Ferrocyanäthyl mit Chloräthyl, und enthalten ausserdem 6 At. Krystallwasser, welche letztere sie beim zu langen Verweilen über Aetzkalk verlieren: $2\,(C_4H_5)\,.\,Cfy + C_4H_5Cl + 6\,HO$.

Versetzt man ihre Lösung in wenig Alkohol mit Aether, so fallen weisse perlmutterglänzende Krystallschüppchen nieder, die zwischen Papier und dann mit sehr grosser Vorsicht über Aetzkalk getrocknet, nach der Formel: $2\,(C_4H_5)\,.\,Cfy + 6\,HO$ zusammengesetzt sind. Auch diese Verbindung verliert beim längeren Stehen über Aetzkalk ihr Wasser vollständig und lässt Ferrocyanäthyl zurück (H. Buff).

Aethylplatincyanid.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)\,.\,PtCy_2 + 2\,HO$. — Diese Verbindung entsteht durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine absolut alkoholische Lösung der Platincyanwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus kleinen morgenrothen Nadeln besteht. Die Krystalle, schnell abfiltrirt und über concentrirter Schwefelsäure nebst Aetzkalk mit Vorsicht getrocknet, haben obige Zusammensetzung (Thann). Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in grösseren, aber nicht sehr regelmässigen Krystallen, die dem rhombischen System angehören.

Sie ist in Alkohol sehr leicht löslich, die Lösung reagirt neutral. Auch in Wasser löst sie sich sehr leicht, wird aber dadurch in Alkohol und Platincyanwasserstoff zerlegt. In Aether löst sie sich nur theilweise mit Hinterlassung eines gelben schmierigen Rückstandes. Beim Stehen an der Luft zerlegt sie sich sehr schnell, färbt sich dabei dunkler und wird zuletzt goldbraun. Längere Zeit im Wasserbade erhitzt, nehmen die Krystalle eine gesättigte citrongelbe Farbe an, werden undurchsichtig

und verwandeln sich in wasserfreie Platincyanwasserstoffsäure. — Beim stärkeren Erhitzen in einer Glasröhre wird Cyanäthyl frei.

Es ist nicht gelungen, die Verbindung frei von Krystallwasser darzustellen. Die durch langes Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume erhaltene citrongelbe Substanz ist ein Gemenge der ursprünglichen Verbindung mit Platincyanwasserstoff.

Vermischt man die concentrirte alkoholische Lösung mit dem vier- bis fünffachen Volumen Aether und fügt dann wässeriges Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so scheiden sich nach einigen Tagen in der unteren wässerigen Schicht grosse farblose Nadeln aus, die sich sternförmig gruppiren, und so lange sie sich in der Mutterlauge befinden, schön veilchenblau schillern. Dieselben sind Ammonplatammonium-Platincyanid: $\left.\begin{matrix}H_4N\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\} N \,.\, Pt Cy_2$. Die Mutterlauge enthält Ammoniumplatincyanid.

Leitet man über Aethylplatincyanid trocknes Ammoniakgas, so verwandelt sich die morgenrothe Farbe durch Blau ins Milchweisse unter gleichzeitiger Abscheidung von Wasser, welches zugleich mit Chlorammonium und Aethylammoniumchlorür in die Vorlage übergeht. Der Rückstand besteht aus Ammonium-Platincyanid.

Aethylsulfuret.

Zu Seite 195. — Als die beste Methode zur Darstellung grösserer Mengen von Einfach-Schwefeläthyl empfiehlt Hobson die Destillation einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium, auf die S. 195 angegebene Weise bereitet, mit einer äquivalenten Menge von ätherschwefelsaurem Kali.

Die Producte der Einwirkung des Chlors auf Einfach-Schwefeläthyl finden sich S. 707 und 708 als Acetylsulfodichlorid, Chloracetylsulfodichlorid und Dichloracetylsulfodichlorid beschrieben.

Zu Seite 198. — Schwefeläthyl-Quecksilberjodid: $(C_4 H_5)S \,.\, Hg J$. Einfach-Schwefeläthyl lässt sich mit Quecksilberjodid nicht direct verbinden. Erhitzt man aber eine Mischung von Alkohol, Jodäthyl und der Verbindung: $(C_4 H_5)S \,.\, Hg Cl$ einige Stunden lang auf 100° C., oder behandelt man auf gleiche Weise fein gepulvertes Schwefelquecksilber mit einer Mischung von Alkohol und Jodäthyl, so sieht man nach dem Erkalten obige Verbindung als gelben krystallinischen Körper sich ausscheiden. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, worin sie jedoch nur wenig löslich ist, lässt sie sich rein darstellen. Sie sieht aus wie Schwefel, schmilzt bei 110° C., erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch, und zerfällt beim Erhitzen über 180° C. in Schwefeläthyl und Jodquecksilber.

1947

Methyloxyd.

Zu Seite 245. — Nach **Berthelot** verdichtet sich das Methyloxydgas beim Einleiten in eine auf — 36° C. abgekühlte Glasröhre zu einer bei — 21° C. siedenden farblosen Flüssigkeit.

Methyloxyd-Aethyloxyd.

Zu Seite 248. — Nach **Wurtz** erhält man diese Verbindung in ziemlicher Menge durch Behandlung einer Mischung gleicher Atome von Jodäthyl und Jodmethyl mit Silberoxyd in einer hermetisch verschlossenen Röhre, die durch kaltes Wasser gut abgekühlt sein muss, um die Reaction zu mässigen.

Dimethyloxydphosphorsäure.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} 2\,C_2H_3O \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5$. — Lässt man Phosphoroxychlorid in gewöhnlichen Methylalkohol eintropfen, so tritt starke Erhitzung ein, es entweichen Dämpfe von Salzsäure und Chlormethyl, und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche Mono- und Dimethylphosphorsäure enthält, und zwar erstere in überwiegender Menge. — Lässt man umgekehrt in Phosphoroxychlorid, welches sich in einer mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbundenen und durch kaltes Wasser abgekühlten Retorte befindet, durch eine in den Tubulus eingesetzte Trichterröhre tropfenweise Holzgeist fliessen, wobei vor jeder neuen Zugabe die Beendigung der nur schwachen Reaction abgewartet werden muss, so erhält man fast nur Dimethyloxydphosphorsäure.

Dieselbe bleibt, nachdem die rothe Flüssigkeit durch Erhitzen im Wasserbade von Salzsäure und unverändertem Holzgeist befreit ist, als Syrup zurück, welcher bei längerem Erhitzen im Wasserbade allmälig in Holzgeist und Phosphorsäure zerfällt. Sie reagirt stark sauer, löst Zink unter Wasserstoffentwickelung auf, und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die wässerige Lösung wird beim Kochen leicht zersetzt, wahrscheinlich unter Bildung von Monomethyloxydphosphorsäure (**Hugo Schiff**).

Die dimethyloxydphosphorsauren Salze sind meist farblos, grösstentheils ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Aus concentrirter wässeriger Lösung kann man sie durch ein Gemisch von Alkohol und Aether fällen. Der Umstand, dass die monomethyloxydphosphorsauren Salze in Wasser weit weniger löslich sind, ermöglicht ihre Trennung von den dimethyloxydphosphorsauren Verbindungen. — Die wässerigen Lösungen der letzteren dürfen nur in gelinder Wärme abgedampft werden, da sonst Zersetzung eintritt.

Das Barytsalz: $\left.\begin{matrix}2\,C_2H_3O\\ BaO\end{matrix}\right\}PO_5$ (bei 160° C. getrocknet), erhält man durch Neutralisation der rohen Dimethyloxydphosphorsäure mit kohlensaurem Baryt. Beim Eindampfen der abfiltrirten Lösung in gelinder Wärme scheidet es sich mit Krystallwasser in glimmerglänzenden Blättchen aus.

Das Strontiansalz: $\left.\begin{matrix}2\,C_2H_3O\\ SrO\end{matrix}\right\}PO_5 + 2HO$, bleibt bei allmähliger Verdunstung in seideglänzenden, strahlig gruppirten Krystallblättchen zurück. — Das Kalksalz scheidet sich in warzigen Drusen aus, ist sehr leicht löslich in Wasser. — Das Magnesiasalz bleibt beim Verdampfen der Lösung als weisses Pulver zurück. — Das Bleisalz fällt aus der wässerigen concentrirten Lösung auf Zusatz von Aether in Flocken nieder.

Monomethyloxydphosphorsäure.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ 2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5$. — Ihre Bildung ist vorhin bereits angegeben. Man erhält sie auch durch Zersetzung von Fünffach-Chlorphosphor durch Methylalkohol.

Das Kalksalz: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ 2\,CaO\end{matrix}\right\}PO_5 + 4HO$, fällt beim Abdampfen der wässerigen Lösung als glänzende Blättchen nieder, die an der Luft matt werden. War anfänglich Dimethyloxydphosphorsäure beigemengt, so bleibt deren viel leichter lösliches Kalksalz in der Mutterlauge zurück.

Das Barytsalz: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ 2\,BaO\end{matrix}\right\}PO_5 + 4HO$, ist, wie die correspondirende Aethylverbindung, in Wasser von 100° C. weniger löslich als in Wasser von mittlerer Wärme, es scheidet sich beim Erwärmen der Lösung im Wasserbad in stark glänzenden Blättern ab, die den grössten Theil ihres Krystallwassers schon an der Luft, den Rest über Schwefelsäure verlieren und dabei matt werden.

Methyloxydphosphorige Säure.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ HO\end{matrix}\right\}HPO_4$. — Lässt man Dreifach-Chlorphosphor tropfenweise in Holzgeist fallen, so erfolgt eine sehr starke Reaction, die Flüssigkeit erhitzt sich, und nimmt allmählig eine rothe Farbe an, die von fremdartigen Beimengungen des Holzgeistes herrührt. Man fährt damit so lange fort, als noch eine Einwirkung bemerkbar ist, und lässt sodann die Flüssigkeit zur Austreibung der Salzsäure und des überschüssigen Holzgeistes mehrere Stunden bei gelinder Wärme stehen. Man erhält schliesslich einen fast farblosen Syrup, der bei weiterer Concentration sich in Holzgeist und phosphorige Säure zerlegt. Derselbe ist leicht mit Wasser und Alkohol, schwer mit Aether mischbar.

Die Lösungen der Salze, durch Neutralisation der Säure mit den betreffenden Oxyden dargestellt, dürfen nur in gelinder Wärme abgedampft werden, da sie sehr leicht Zersetzung erleiden. Dieselbe erfolgt sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die wässerigen Lösungen längere Zeit stehen lässt. Wie bei den ätherschwefelsauren Salzen gewinnen diese wässerigen Lösungen an Beständigkeit, wenn man sie möglichst neutral oder schwach alkalisch erhält. Die Salze krystallisiren nicht, sondern bleiben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als amorphe Massen zurück. Sie sind hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen geben sie Phosphorwasserstoff und Kohlenwasserstoff aus.

Das Kalksalz hat die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CaO \end{matrix}\right\} HPO_4 + 2HO$.

Das Barytsalz ist wasserfrei, weniger löslich in Wasser und Alkohol als jenes. Das Bleisalz ist so leicht zersetzbar, dass es nicht gelang, dasselbe rein darzustellen. In der Lösung des Kalksalzes bewirkt salpetersaures Quecksilberoxyd eine weisse Fällung. Die auf gleiche Weise durch salpetersaures Silberoxyd bewirkte weisse Fällung wird sehr bald zu metallischem Silber reducirt.

Oxalsaures Methyloxyd.

Zu Seite 256. — Die Mutterlauge von der Bereitung des oxalsauren Methyloxyds enthält Methyloxydoxalsäure: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ HO \end{matrix}\right\} C_4O_6$. Der daraus dargestellte methyloxydoxalsaure Baryt schiesst in tafelförmigen schuppigen Krystallen an.

Methylchlorür.

Zu Seite 262. — Es verdichtet sich in einer auf — 36° C. erkalteten Röhre zu einer bei — 20° bis — 22° C. siedenden Flüssigkeit. Das Gas wird von Eisessig in ziemlicher Menge absorbirt. Leitet man dasselbe durch eine mit Bimssteinstückchen gefüllte hellroth glühende Röhre, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Salzsäure, Methylwasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Berthelot hat das Sumpfgas durch Behandlung mit Chlor im zerstreuten Sonnenlichte in Methylchlorür, und dieses durch achttägiges Erhitzen mit wässerigem Kali auf 100° C. in Methylalkohol verwandelt.

Methylcyanür.

Zu Seite 266. — Nach H. Kopp hat das Methylcyanür 0,819 specif. Gewicht bei 16° C. oder 0,835 bei 0° C., und siedet zwischen 70,9° und 72,1° C.

Es verbrennt mit leuchtender, pfirsichblüthroth gesäumter Flamme. Man bereitet das Cyanmethyl nach Buckton und Hofmann am zweckmässigsten aus dem Acetamid, welches man nach dem S. 1001 angegebenen Verfahren aus dem Essigäther leicht gewinnt, durch Vermischen und nachherige Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure. Das Destillat wird wie das auf gleiche Weise dargestellte Aethylcyanür (s. S. 1001) gereinigt. So bereitet, besitzt es einen an Cyan erinnernden ätherischen Geruch und stechend aromatischen Geschmack. Dieses Product siedet nach Hofmann zwischen 77° und 78° C.

Gegen rauchende Schwefelsäure verhält sich das Methylcyanür ganz ähnlich wie das Cyanäthyl; es zerlegt sich damit unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak zunächst in Schwefelessigsäure:

$2\,HO\,.\,(C_2\,H_2)''\left\{\begin{matrix}S_2\,O_4\\C_2\,O_2\end{matrix}\right\}''''O_2$, und dann durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf letztere in Disulfometholsäure: $2\,HO\,.\,(C_2\,H_2)''\left\{\begin{matrix}S_2\,O_4\\S_2\,O_4\end{matrix}\right\}''''O_2$.

Das Cyanmethyl vereinigt sich wie das Cyanäthyl direct mit verschiedenen Chloriden, von denen folgende von Henke untersucht sind.

Cyanmethyl mit Fünffach-Chlorantimon: $(C_2H_3)C_2N + SbCl_5$. Beide vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung und die Verbindung scheidet sich hernach in weissen, schlecht ausgebildeten Krystallen aus, die unzersetzt sublimirbar sind.

Cyanmethyl mit Zinnchlorid: $(C_2\,H_3)\,C_2\,N + Sn\,Cl_2$. Die Bestandtheile vereinigen sich unter Wärmeentwickelung zu einer weissen krystallinischen Masse, die bei der Sublimation wie Eisblumen sich an die Glaswände anlegt.

Cyanmethyl mit Titanchlorid: $(C_2\,H_3)\,C_2\,N + Ti\,Cl_2$. Die Vereinigung geht ohne bedeutende Wärmeentwickelung vor sich unter Bildung weisser sublimirbarer Krystallkrusten.

Cyanmethyl mit Goldchlorid, $(C_2\,H_3)\,C_2\,N + Au\,Cl_3$, ist ein braungelbes Pulver; seine Bildung geht beim Zusammenbringen der beiden Bestandtheile ohne erhebliche Wärmeentwickelung vor sich.

Trinitromethylcyanür.

Trinitroacetonitril. — Von Schischkoff entdeckt (Annal. de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 49, S. 317 ff.).

Zusammensetzung: $C_4\,N_4\,O_{12} = [C_2\,(NO_4)_3]\,C_2\,N$. — Es ist eine feste weisse, bei gewöhnlicher Temperatur fast brüchige, durch gelindes Erwärmen erweichende Substanz von durchdringendem, sehr unangenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, wird aber davon allmälig unter Kohlensäureentwickelung zersetzt, wobei das Wasser sich gelb färbt. Alkohol löst es leicht unter Zersetzung, in absolutem Aether dagegen ist es unverändert löslich. Es ist schwerer als Wasser, schwimmt auf Schwefelsäure; schmilzt bei 41,6° C. zu einem farblosen Liquidum. Er-

hitzt man dasselbe auf 60° C., so wird es immer dunkler, jedoch ohne Zersetzung zu erleiden. Ueber 60° C. sieht man rothe Dämpfe sich entwickeln in Folge partieller Zersetzung. Rasch auf 220° C. erhitzt, zerlegt es sich unter heftiger Detonation und verbrennt dabei mit blauer Flamme. Bei dieser Verpuffung wird das Gefäss, worin sie erfolgt, nicht beschädigt. Durch einen brennenden Körper entzündet es sich und brennt ruhig mit grosser weisser Flamme ab. — Es lässt sich weder durch einen Schlag noch durch Druck verpuffen.

Man stellt das Trinitromethylcyanür aus der von Liebig entdeckten Fulminursäure dar, welche, durch Kochen von Knallquecksilber mit Salmiak- oder Chlorkaliumlösung erhalten, gleiche Zusammensetzung wie die Cyanursäure hat, und darum auch Isocyanursäure genannt ist (Annal. d. Chem. Bd. 95, S. 282). Zu diesem Zwecke füllt man einen Kolben zur Hälfte mit einem erkalteten Gemisch gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, und trägt trocknes, fein gepulvertes fulminursaures Natron in kleinen Portionen ein. Der Kolben ist mit einer Gasleitungsröhre versehen, die in Wasser eintaucht. Nach jedesmaligem Eintragen des Salzes und Umschütteln findet alsbald Erhitzung Statt. Dabei entweicht Kohlensäure und auf der sauren Flüssigkeit scheidet sich ein flüchtiger, ölartiger Körper ab, von dem ein Theil durch die Kohlensäure in das Wasser des zweiten Gefässes übergeführt wird. Gleichzeitig entsteht Ammoniak, welches mit den Säuren verbunden im Rückstande bleibt.

Nachdem auf diese Weise je nach der Quantität des Säuregemisches etwa 10 Gramme fulminursaures Salz eingetragen sind, giesst man so viel Schwefelsäure in den Kolben, dass die Oelschicht in den Hals desselben steigt, und taucht ihn dann in heisses Wasser. Wenn die Flüssigkeit sich geklärt und die Entwickelung von Kohlensäure völlig aufgehört hat, so kühlt man wieder mit Wasser ab, wodurch die Oelschicht erstarrt. Man nimmt die feste Masse ab, breitet sie für einige Augenblicke auf einem porösen Steine aus, wäscht dann mit Wasser, dem eine kleine Menge kohlensaures Natron zugesetzt ist, lässt sie nochmals in warmem destillirten Wasser schmelzen und rectificirt schliesslich über Chlorcalcium in einem trocknen Luftstrome bei 60° C. Die Verbindung sammelt sich dabei in der Vorlage als weisse krystallinische Masse an. — Wenn bei obiger Darstellung die Temperatur von 50° C. nicht überschritten ist und man möglichst rasch verfährt, so erhält man etwa zwei Drittel vom angewandten fulminursauren Natron an Trinitromethylcyanür. Seine Bildung erhellt aus folgender Gleichung:

$$\underbrace{NaO.C_6H_2N_3O_5}_{\text{fulminurs. Natron}} + 4(HO.NO_5) = C_2O_4 + H_4NO.NO_5 + NaO.NO_5 + \underbrace{C_4(NO_4)_3N}_{\text{Trinitromethylcyanür}} + 2HO$$

Verwandlungen des Trinitromethylcyanürs. Durch Wasser wird die Verbindung, wie zuvor bemerkt, langsam unter geringer Entwickelung von Kohlensäure zersetzt, und es resultirt eine gelbe Flüssigkeit, die eine neue krystallinische Substanz von der Zusammensetzung: $C_2(NO_4)_3(H_4N)$ aufgelöst enthält. Rascher geschieht jene Zersetzung, wenn man das Trinitromethylcyanür mit Wasser erhitzt. Es erfolgt dann eine heftige Reaction und starke Wärmeentwickelung, in Folge deren ein Theil des Trinitromethylcyanürs mit den Wasserdämpfen fortgerissen wird. Beim Verdunsten der so erhaltenen dunkelgelben Flüssigkeit im Wasserbade bleibt die Verbindung: $H_4N, C_2(NO_4)_3$ (das Ammontrinitromethylür) in gelben Krystallen zurück. Eine nicht unbeträchtliche Menge davon verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Jene Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $C_2(NO_4)_3C_2N + 4HO = H_4N, C_2(NO_4)_3 + C_2O_4$.

Aehnlich wie gegen Wasser verhält sich das Trinitromethylcyanür gegen starken Alkohol. Es löst sich darin bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, aus der sich das Ammontrinitromethylür in Krystallen ausscheidet. Hierbei wird aber keine Kohlensäure frei, dagegen scheidet sich beim Vermischen der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge mit viel Wasser eine ätherartige Flüssigkeit aus, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Das Ammontrinitromethylür: $H_4N, C_2(NO_4)_3$, schiesst sowohl beim Verdunsten der wässerigen, wie auch beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in schönen Krystallen an. Es ist wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, kaum löslich in Aether, lässt sich ohne Zersetzung nicht verflüchtigen.

Kaustisches Kali lässt es in der Kälte unverändert, aber beim Erwärmen wird Ammoniak frei, und wenn die Kalilauge hinreichend concentrirt war, so setzt sich beim Erkalten ein gelbes, sehr schön krystallisirtes Salz ab, welches in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sehr leicht löslich ist. Mit verdünnter Kalilauge erhält man dasselbe nicht. Dieses gelbe Salz zersetzt sich allmälig unter Entbindung von Gas.

Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf Ammontrinitromethylür einwirken, so sieht man sogleich farblose Oeltropfen auf die Oberfläche der Flüssigkeit sich erheben, und letztere enthält schwefelsaures Ammoniak aufgelöst. Die Oeltropfen erstarren allmälig zu einer weissen, leicht wieder schmelzenden Masse. Wasser zerlegt sie in Schwefelsäure und eine gelbe Substanz.

Das Verhalten des Trinitromethylcyanürs gegen Kalilauge weicht ab von dem des Methylcyanürs, insofern hierbei nicht Trinitroessigsäure und Ammoniak entsteht. Beim Erwärmen der Mischung beobachtet man zwar eine sehr lebhafte Reaction, aber es entweicht keine Spur von Ammoniak. Nach dem Erkalten sieht man ein schönes gelbes Salz auskrystallisiren, das jedoch sehr unbeständig ist, und selbst unter Wasser sich unter Gasentwickelung zersetzt. — Ebenso verhält sich das Trinitro-

ıethylcyanür gegen wässeriges Ammoniak. Versetzt man die wässerige öaung des so erhaltenen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, › fällt ein gelber, in heissem Wasser löslicher, beim Erkalten in ziemch grossen gelben Nadeln krystallisirender Körper nieder, der im Duneln einigermaassen beständig ist. Derselbe hat die Zusammensetzung: , $(NO_4)_3\ C_2N, 2(H_3AgN,O) + 2\ (H_4NO.NO_5)$.

Wasserfreier, mit Ammoniak gesättigter Aether verwandelt das rinitromethylcyanür unter starker Wärmeentwickelung in einen gelben, in ether unlöslichen Körper. Derselbe ist in Alkohol löslich und setzt sich araus beim Verdunsten in gelben zerfliesslichen Nadeln ab. Seine Zuammensetzung ist nicht ermittelt.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in der absolut-ätherischen Löıng des Trinitromethylcyanürs eine starke Fällung. Dieser Niederschlag t ein Gemenge von Schwefel und einer krystallinischen Substanz, die ch durch kochendes Wasser ausziehen lässt, und beim Verdunsten der ltrirten Lösung in farblosen, stark glänzenden Nadeln anschiesst. Diese ist

Ammondinitromethylcyanür: $[C_2\ (NO_4)_2\ (H_4N)]\ C_2N$, d. i. Methylcyanür, worin 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Untersalpetersäure nd das dritte Wasserstoffatom durch Ammonium substituirt sind. — Die Bildung desselben geschieht nach folgender Gleichung: $C_2\ (NO_4)_3\ C_2N + 8HS = [C_2\ (NO_4)_2\ H_4N]\ C_2N + 4HO + 8S$. — Es ist, wie im Wasser, so auch in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Bei 100° C. erflüchtigt es sich, jedoch langsam; nach Shischkoff's Versuch nimmt ine kleine Menge davon nach dreitägigem Erhitzen gegen 20 Proc. an Gewicht ab. Es besitzt einen ungemein scharfen Geruch, entzündet sich beim raschen Erhitzen und brennt ruhig ab.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Kalilauge nicht darauf ein, aber beim Erhitzen entbindet es daraus eine grosse Menge Ammoniak, und us der Flüssigkeit setzt sich bei nachherigem Erkalten ein schönes krystalisirendes Salz einer neuen nicht weiter untersuchten Säure ab, vielleicht Ammondinitroessigsäure: $KO\ .\ [C_2\ (NO_4)_2\ H_4N]\ C_2\ O_2, O$. Für die Entstehung dieses Salzes ist eine gewisse Concentration der Kalilauge unerlässliche Bedingung. Bei grösserer Verdünnung erfolgt totale Zersetzung.

Die wässerige Lösung des Ammondinitromethylcyanürs löst Silberoxyd beim Kochen auf, und aus der heiss filtrirten Lösung setzt sich beim Erkalten ein schönes Salz in reichlicher Menge ab, welches beim Erhitzen stark explodirt. Dasselbe hat die Zusammensetzung des Argentammondinitromethylcyanürs: $[C_2\ (NO_4)_2\ (H_3AgN)]\ C_2N$.

Bei Behandlung des Ammondinitromethylcyanürs mit concentrirter Schwefelsäure unter zeitweiser Erwärmung im Wasserbade bildet sich nach und nach und unter schwacher Gasentwickelung eine Oelschicht auf der Säure, mit welcher letzteren dann Ammoniak in Verbindung getreten ist. Die Oelschicht erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch zu schönen grossen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder

schmelzen. Diese sonst nicht weiter untersuchte Verbindung ist in Wasser unlöslich, auch in Ammoniak sehr schwer löslich und explodirt beim Erhitzen.

Methylrhodanür.

Zu Seite 267. — Trocknes Chlorgas wirkt auf Methylrhodanür schon in der Kälte und im zerstreuten Lichte ein, und man erhält so nach kurzer Zeit eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich farbloses festes Chlorcyan ausscheidet. Lässt man die Einwirkung des Chlorgases im directen Sonnenlichte vor sich gehen, so vermehrt sich die Ausscheidung dieser Krystalle bedeutend, und man erhält ein rothes, leicht bewegliches Liquidum, welches bei 70° C. zu sieden beginnt, dessen Siedetemperatur aber allmälig über 200° C. steigt. Das unter 86° C. Uebergehende ist nach dem Schütteln mit wässerigem Kali, Entwässern über Chlorcalcium und Rectificiren ziemlich reiner Chlorkohlenstoff, $C_2 Cl_4$. Was zwischen 140° und 170° C. übergeht, besteht vorzüglich aus Trichlormethylsulfuret, $C_2 Cl_3 S$, das über 180° C. Siedende aus festem Chlorcyan.

Methylsulfuret.

Zu Seite 268. — Eine Doppelverbindung von Einfach-Schwefelmethyl und Quecksilberjodid, $Hg J, C_2 H_3 S$, erhält man auf ganz ähnliche Weise, wie die entsprechende Aethylverbindung (s. S. 1004). Sie besitzt nach dem Reinigen mit kochendem Alkohol, worin sie wenig löslich ist, eine gelbe Farbe, schmilzt bei 87° C. und zersetzt sich über 165° C. in Schwefelmethyl und Jodquecksilber.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Einfach-Schwefelmethyl hat Riche folgende Beobachtungen gemacht (Annal. de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 43, S. 297 ff.):

Chlor wirkt auf Einfach-Schwefelmethyl sehr heftig ein, beim Eintröpfeln desselben in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäss verbrennt es mit rother Flamme, unter Abscheidung von Kohle. Auch erfolgt Entzündung, wenn man das Chlorgas blasenweise in nicht abgekühltes Schwefelmethyl eintreten lässt. Umgiebt man aber die das Schwefelmethyl enthaltende Retorte mit Eiswasser und lässt vollständig getrocknetes Chlor langsam in der Weise zutreten, dass die Mündung des Gasleitungsrohres 3 bis 4 Centimeter von der Oberfläche absteht, so geht die Einwirkung regelmässig von Statten, und man erhält so zuletzt eine schwere ölartige Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen unter Schwärzung rasch zersetzt und dabei zähe wird, die aber, wenn man das darin vorhandene Chlorwasserstoffgas und unveränderte Schwefelmethyl bei 60° C. durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben hat, sich unverändert erhält.

Das so gereinigte Product ist einfach gechlortes Methylsulfuret: $C_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} S$, ein gelbes, stark und unangenehm riechendes Oel. Es ist schwerer als Wasser und lässt sich nur partiell unverändert destilliren.

Durch fortgesetzte Behandlung des einfach gechlorten Schwefelmethyls mit Chlor im zerstreuten Tageslichte und bei gewöhnlicher Temperatur verliert dasselbe ein neues Wasserstoffatom und es entsteht zweifach gechlortes Schwefelmethyl: $C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} S$. Es ist rathsam, auch hier zu Anfang der Operation die einfach gechlorte Verbindung abzukühlen und die Gasleitungsröhre über der Flüssigkeit münden zu lassen. Hernach aber nimmt man die Retorte aus dem Kühlwasser heraus, und gegen Ende der Operation muss das Gasleitungsrohr in die Flüssigkeit eintauchen. Wenn das Chlor, welches man dann im raschen Strome eintreten lassen kann, nicht mehr absorbirt wird, unterbricht man den Strom und treibt durch trockne Kohlensäure das noch aufgelöste Chlor und die Salzsäure aus. Das so bereitete zweifach gechlorte Schwefelmethyl ist ein schweres gelbes, bei hoher Temperatur siedendes und dabei theilweise sich zersetzendes Oel.

Das zweifach gechlorte Schwefelmethyl, welches im zerstreuten Lichte durch Chlor nicht weiter verändert wird, nimmt unter dem Einfluss der directen Sonnenstrahlen wiederum davon auf und verwandelt sich unter Entbindung von Salzsäure in eine schwere, hellrubinrothe Flüssigkeit, die sich unverändert destilliren lässt. Der Siedepunkt steigt dabei von 70° C. auf 175° C. Was bei 155° bis 163° C. übergeht, bildet nach wiederholten Rectificationen eine klare, gelbe, stark und durchdringend riechende, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether leicht mischbare Flüssigkeit, die zwischen 156° und 160° C. ohne Zersetzung siedet; ihre Dampfdichte hat Riche gleich 5,68 gefunden. Sie ist das schon S. 269 erwähnte dreifach gechlorte Schwefelmethyl: $(C_2\,Cl_3)\,S$. — Die flüchtigeren Bestandtheile jenes Rohproducts enthalten Chlorschwefel und den Chlorkohlenstoff: $C_2\,Cl_4$, welche sich namentlich dann in grösserer Menge erzeugen, wenn bei dem Einleiten des Chlors die Feuchtigkeit nicht vollständig ausgeschlossen ist.

Methyldisulfuret.

Zu Seite 269. — Lässt man einige Tropfen Zweifach-Schwefelmethyl in ein mit trocknem Chlorgas gefülltes Gefäss fallen, so setzen sich an den Wandungen alsbald schwefelgelbe rhombische Krystallblätter ab, die indess sehr wenig beständig sind und durch einen Ueberschuss von Chlor sich in eine gelbe Flüssigkeit verwandeln. Jene Krystalle, deren Bildung ohne Freiwerden von Salzsäure erfolgt, sind eine Verbindung von Einfach-Schwefelmethyl mit Chlorschwefel: $(C_2\,H_3)\,S + S\,Cl$. Bei fortgesetzter

Einwirkung des Chlors im directen Sonnenlichte entsteht ein Gemenge von Chlorschwefel und dreifach gechlortem Methylsulfuret.

Methylseleniet.

Von Wöhler und Dean dargestellt. — Zusammensetzung: (C_2H_3) Se. — Es ist ein röthlich gelbes, leicht bewegliches, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches Liquidum von sehr unangenehmem Geruch. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Scheinflamme.

Man gewinnt es durch Destillation einer Auflösung von methyloxydschwefelsaurem Baryt oder Kali mit Selenkalium, was wegen des sehr starken Schäumens der Masse grosse Sorgfalt erfordert.

Salpetersäure löst das Selenmethyl leicht und unter Wärmeentwickelung. Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure nichts gefällt; schweflige Säure scheidet daraus Selenmethyl in Oeltropfen ab. — Beim Abdampfen der salpetersauren Lösung erfolgt unter Bildung von Stickoxydgas eine sehr lebhafte Reaction, die sich bis zur Entzündung der Masse steigern kann. Bei vorsichtiger Leitung der Wärme lässt sich die Lösung zur Syrupconsistenz bringen, und es krystallisirt dann beim Erkalten die gebildete Methylselensäure: $HO.(C_2H_3)Se_2O_4,O$, der Methylschwefelsäure: $HO.(C_2H_3)S_2O_4,O$, entsprechend, aus. Diese Säure und die übrigen aus dem Selenmethyl abgeleiteten Verbindungen sollen später bei den organischen Selenverbindungen beschrieben werden.

Methyltelluriet.

Von Wöhler und Dean dargestellt. — Zusammensetzung: (C_2H_3) Te. — Es ist ein blassgelbes, leicht bewegliches, in Wasser untersinkendes, damit nicht mischbares Liquidum von höchst unangenehmem, sehr intensivem Knoblauchgeruch, der so lange haftet, dass selbst der Athem auf einige Zeit den Geruch davon annimmt. Es siedet bei 82° C., sein Gas ist gelb; an der Luft raucht es schwach in Folge einer Oxydation. Angezündet verbrennt es mit hell leuchtender, bläulich weisser Flamme unter Verbreitung eines dicken weissen Rauches von telluriger Säure.

Die Darstellung des Methyltellurs geschieht auf ähnliche Weise wie die des Aethyltellurs, nämlich durch Destillation von Tellurkalium mit einer ziemlich concentrirten Lösung von methyloxydschwefelsaurem Baryt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als mit dem Wasser noch Oeltropfen übergehen.

Das Methyltellur ist wie das Aethyltellur ein wahres organisches Radical, fähig sich mit Sauerstoff zu einem basischen Oxyd zu vereinigen und verschiedene Haloidsalze zu bilden. Diese und andere Verbindungen sollen später unter den organischen Tellurverbindungen beschrieben werden.

Methylwasserstoff.

Zu Seite 277. — Nach Berthelot ist die aus dem Sumpfgas durch ›handlung mit Chlor im zerstreuten Lichte erhaltene Verbindung: $_2 H_3$) Cl identisch mit Methylchlorür, und es ist ihm gelungen, auf diese eise das Methylwasserstoff in Methyloxydhydrat überzuführen (Annal. Chem. Bd. 105, S. 241).

Propyl.

Zu Seite 278. — Williams hat dieses Radical nebst Butyl, Amyl nd Caproyl im Steinkohlentheeröl (durch Destillation der Boghead-annelkohle gewonnen) aufgefunden, und beschreibt es als farblose, leicht ewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von 68° C. Siedetemperatur. Es hat 0,6745 specif. Gewicht und 2,96 Dampfdichte.

Berthelot hat das Propyloxydhydrat aus dem Propylen dargestellt, welches durch Einwirkung von Glycerin auf Jodphosphor, oder durch Behandlung von Allyljodür mit Salzsäure und Quecksilber entsteht.

Dieses Propylen wird nämlich von Schwefelsäurehydrat unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge und eben so leicht absorbirt, wie Kohlensäure von Kalilauge; es vereinigt sich damit zu Propyloxydschwefelsäure, die nach vorheriger Verdünnung mit Wasser beim Kochen Propylalkohol liefert:

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} + 2\,(HO.SO_3) = \underbrace{HO\;SO_3 + C_6H_7O.SO_3}_{\text{Propyloxydschwefelsäure.}}$$

Dieser Propylalkohol ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, lässt sich aber aus dem Destillat durch kohlensaures Kali ausscheiden. Auch mit concentrirter Chlorcalciumlösung mischt er sich wenig, sondern schwimmt darauf als leichtere Flüssigkeitsschicht.

Das propyloxydschwefelsaure Kali, aus diesem Propylalkohol dargestellt, ist leicht löslich im Wasser, die Lösung verträgt, selbst wenn sie durch kohlensaures Kali alkalisch gemacht ist, Kochen nicht ohne Zersetzung; sie wird alsbald sauer und riecht nach Propylalkohol.

Propyloxydschwefelsaurer Baryt: $BaO.SO_3 + C_6H_7O.SO_3 + 6HO$. Das bei Winterkälte krystallisirte Salz enthält 6 Atome Krystallwasser, die es im Vacuum über Schwefelsäure ohne sonstige Veränderung verliert. Das bei Sommerwärme erhaltene Salz krystallisirt wie der ätherschwefelsaure Baryt nur mit 2 At. Wasser, die es im Vacuum auch leicht ausgiebt. Die wässerige Lösung des Barytsalzes nimmt beim Abdampfen im Wasserbade eine schwach saure Reaction an, und schwärzt sich an dem heisseren Rande des Gefässes. Man muss daher die Verdunstung zuletzt im Vacuum vornehmen.

Propylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_6H_7)\,Cl$. — Es ist eine flüchtige, bei etwa 40° C. siedende Flüssigkeit von demselben Geruch und Geschmack wie das Chloräthyl. — Berthelot hat diese Verbindung durch unmittelbare Vereinigung von Propylengas und Chlorwasserstoff erhalten:

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} + HCl = \underbrace{(C_6H_7)\,Cl}_{\text{Propylchlorür}}$$

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Propylengas von rauchender Salzsäure langsam absorbirt. Die Absorption und Umwandlung in Propylchlorür erfolgt aber vollständig, wenn man einen etwas rauchende Salzsäure enthaltenden Ballon damit füllt, denselben alsdann hermetisch verschliesst, und 30 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Wird hernach der saure Inhalt mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so schwimmt das gebildete Propylchlorür oben auf. Durch Waschen mit Kalilauge und Rectification gereinigt, besitzt es die obigen Eigenschaften.

Butyl.

Zu Seite 279. — Wurtz empfiehlt zur Darstellung des Butyls folgendes Verfahren: 100 Thle. Butyljodür werden mit 13 bis 14 Thln. Natrium (nicht Kalium, da dieses zu energisch wirkt und zu viel secundäre Producte erzeugt) in einen Kolben gebracht, der mit dem untern Ende eines gut erkälteten Kühlrohrs communicirt. Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, das Natrium bläht sich unter Wärmeentwickelung auf und überzieht sich allmälig mit einer blauen Schicht. Man unterstützt dann die Reaction durch Erhitzen und erhält die Flüssigkeit im Sieden, bis die blaue Färbung des Natriums wieder verschwunden ist und der Kolben eine weisse Masse, mit Butyl getränktes Jodnatrium enthält. Man destillirt alsdann aus einem Oelbade bei 150° C. das Butyl und rectificirt das Destillat noch einmal über Natrium.

Buthyl-Aethyl.

Zusammensetzung: $C_4H_5 \,.\, C_6H_7$. — Dieses von Wurtz entdeckte merkwürdige Doppelradical ist eine leicht bewegliche, bei 62° C. siedende Flüssigkeit von 0,7011 specif. Gewicht bei 0° C. und 3,05 Dampfdichte. Man gewinnt es, wenn man eine Mischung von 40 Grm. Butyljodür und 34 Grm. Aethyljodür mit 11 Grm. Natrium in derselben Weise behandelt, wie oben beim Butyl angegeben ist. Erst nach dreitägigem Sieden ist das Natrium in eine weisse Masse verwandelt, worin sich aber immer noch einige blaue Punkte unterscheiden lassen. Der Inhalt des Kolbens wird nun bei 100° C. destillirt, das Destillat mit

Natrium in eine Glasröhre eingeschmolzen und erhitzt. Wenn das geschmolzene Natrium metallglänzend bleibt, wird nochmals destillirt, und das Uebergegangene durch wiederholte Rectification auf die constante Siedetemperatur von 62° C. gebracht.

Carbaminsaures Butyloxyd.

Butylurethan. — Zusammensetzung: $(C_6 H_7) O . C_2 O_3, H_2 N$. — Diese Aetherart entsteht durch Einwirkung von flüssigem Chlorcyan auf absoluten Butylalkohol (vergl. S. 166). Am besten erhitzt man die Mischung in einer hermetisch verschlossenen Röhre im Wasserbade. Wenn der Butylalkohol etwas Wasser enthält, so entsteht neben dem carbaminsauren Butyloxyd noch kohlensaures Butyloxyd und Salmiak. Der Inhalt der Röhre wird hernach destillirt, und wenn etwa zwei Drittheile der Flüssigkeit übergegangen sind, wird die Vorlage gewechselt. Man fängt alsdann das über 220° C. Uebergehende gesondert auf. Dieses letztere Destillat ist eine ölartige Flüssigkeit, die beim Erkalten, zum Theil schon im Retortenhalse, zu einer glänzenden, fettig anzufühlenden, krystallinischen Masse erstarrt. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren gereinigt, erhält man das carbaminsaure Butyloxyd als perlmutterglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Krystallblättchen, die bei gelinder Wärme schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind (Hermann).

Butylsulfhydrat.

Butylmercaptan. — Zusammensetzung: $HS . C_8 H_7 S$. — Man erhält diese Verbindung durch Destillation einer Mischung von Kaliumsulfhydrat, in Wasser gelöst, mit einer concentrirten Lösung von reinem butyloxydschwefelsauren Kali. Das in einer gut abgekühlten Vorlage gesammelte Destillat besteht aus zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere man abhebt, über Chlorcalcium trocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt, wobei man das zwischen 85° und 95° C. Uebergehende gesondert auffängt.

Das durch neue Rectification auf einen constanten Siedepunkt gebrachte Butylsulfhydrat ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Es hat 0,848 specif. Gewicht bei 11,5° C., siedet bei 88° C., ist leicht entzündlich, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Dampfdichte beträgt 3,1.

Verdünnte Salpetersäure wirkt lebhaft auf Butylsulfhydrat ein, die Flüssigkeit röthet sich durch aufgelöste salpetrige Säure, wird aber beim Erhitzen wieder farblos. Man findet dann die Säure mit einer ölartigen Flüssigkeit bedeckt.

Das Butylsulfhydrat zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Aethylsulfhydrat. Es löst Kalium unter Wasser-

stoffentwickelung auf und erzeugt ein weisses körniges, in Alkohol lösliches Salz, das Butylsulfid-Kalium: $KS . C_8 H_7 S$. — In der alkoholischen Lösung des Butylsulfhydrats erzeugt essigsaures Bleioxyd einen gelben krystallinischen Niederschlag von Butylsulfid-Blei: $PbS . (C_8 H_7) S$.

Beim Zusammenbringen von rothem Quecksilberoxyd und Butylsulfhydrat erfolgt starke Wärmeentwickelung, und es entsteht Butylsulfid-Quecksilber: $HgS . (C_8 H_7) S$. Zweckmässiger stellt man diese Verbindung dar durch Uebergiessen von Quecksilberoxyd mit der alkoholischen Lösung des Butylsulfhydrats nach und nach in kleinen Portionen. Die unter Wärmeentwickelung entstehende weisse Masse, nachher in kochendem Alkohol gelöst, scheidet sich beim Erkalten in weissen, perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen ab. — Essigsaures Kupferoxyd und Goldchlorid erzeugen in der alkoholischen Lösung des Butylsulfhydrats weisse Fällungen.

Amyl.

Zu Seite 298. — Nach Wurtz erhält man diesen Körper leicht auf ähnliche Weise, wie S. 1016 beim Butyl angegeben ist, nämlich durch Zersetzung des Jodamyls mittelst Natrium. In der Kälte wirken beide nicht auf einander ein, sondern erst beim Erwärmen. Die vom gebildeten Jodnatrium im Oelbade abdestillirte Flüssigkeit wird nochmals über Natrium rectificirt, und das bei 158° C. Uebergehende gesondert aufgefangen. — Dieses Amyl siedet nach Wurtz bei 158° C. Bezüglich der von Wurtz angestellten Versuche über das Verhalten des Amyls gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorphosphor, Chlorantimon etc., die zu exacten Resultaten nicht geführt haben, verweise ich auf die betreffende Abhandlung in den Annal. de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 44, S. 285.

Amyläthyl.

Zusammensetzung: $C_4 H_5 . C_{10} H_{11}$. — Es entsteht durch Behandlung von 70 Grm. Amyljodür und 60 Grm. Aethyljodür mit 14 Grm. Natrium in der S. 1016 beschriebenen Weise. Nach vollendeter Zersetzung wird das Product im Oelbade erhitzt und das unter 120° C. Uebergehende gesondert aufgefangen. Es ist rathsam, dieses Destillat nochmals mit Natrium in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 120° C. zu erhitzen. Durch fractionirte Rectificationen der abdestillirten Flüssigkeit gewinnt man das Amyläthyl als farbloses, bei 88° C. siedendes Liquidum von 0,707 specif. Gewicht bei 0° und 3,522 Dampfdichte.

Amylbutyl.

Zusammensetzung: $C_8 H_7 . C_{10} H_{11}$. — Auf gleiche Weise, wie die vorige Verbindung durch Zersetzung einer Mischung von 160 Grm.

Butyljodür und Amyljodür mit 20 Grm. Natrium dargestellt, gewinnt man es als farblose, bei 132° C. siedende Flüssigkeit von 0,7247 specif. Gewicht bei 0° C. und 4,465 Dampfdichte.

Amyloxyd-Aethyloxyd.

Zu Seite 299. — Nach Guthrie erhält man die Verbindung leicht und in reichlicher Menge auf folgende Weise: Man füllt eine Retorte, deren aufwärts gekehrter Hals mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden ist, zur Hälfte mit Amyloxydhydrat, fügt dann 2 Aeq. fein gepulvertes Aetzkali in kleinen Portionen hinzu und kocht das Ganze eine halbe Stunde lang. Dem nach dem Erkalten erstarrten Retorteninhalt wird nun 1 Aequivalent Jodäthyl allmälig mittelst einer Trichterröhre hinzugefügt; es erfolgt sogleich eine Einwirkung, die Masse wird durch die hierbei entbundene Wärme flüssig und kommt zuletzt ins Sieden. Man lässt diese Einwirkung 2 bis 3 Stunden fortgehen, und unterstützt sie dann durch Erwärmen im Wasserbade, was einige Stunden fortgesetzt wird. Die klare Flüssigkeit wird dann von dem Jodkalium und überschüssigen Aetzkali abgegossen und rectificirt. Dabei steigt der Siedepunkt von 100° C. schnell auf 110° C. und hält sich hier ziemlich lange. Nach etwa sechs Rectificationen erhält man reines Amyloxyd-Aethyloxyd von constantem Siedepunkt (112° C.), die Menge desselben beträgt ohngefähr zwei Drittel vom Gewicht des angewandten Amylalkohols.

Amyloxydphosphorsäure.

Zu Seite 306. — Guthrie hat diese Säure krystallisirt erhalten; die wässerige Lösung des Kupfersalzes wird mit Schwefelwasserstoff gefällt und die rasch abfiltrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, worauf sich die Säure beim Erkalten in kleinen Kryställchen absetzt, die unter dem Mikroskop als lange Nadeln erscheinen. Sie ist geruchlos, schmeckt sehr stark sauer, ist in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich, und kann durch Vermischen der concentrirten alkoholischen Lösung mit Aether gefällt werden. Sie ist ungemein zerfliesslich und beständiger als die Aethyloxydphosphorsäure, da sie die Hitze des Wasserbades verträgt, ohne zersetzt zu werden.

Amyloxydphosphorsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ 2\,BaO \end{matrix}\right\} . PO_5$, fällt aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes auf Zusatz von Chlorbaryum als seideglänzende weisse Schuppen nieder. Die Abscheidung geht in der Kälte langsam von Statten, wird aber durch mässige Wärme sehr beschleunigt.

Amyloxydphosphorsaures Kupferoxyd: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ 2\,CuO \end{matrix}\right\} . PO_5$,

setzt sich beim Vermischen einer verdünnten Lösung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd anfangs als weisser Niederschlag ab, der aber allmälig eine blaue Farbe annimmt. Trocken ist es ein hellblaues amorphes Pulver.

Amyloxydphosphorsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2AgO\end{matrix}\right\}.PO_5$, bildet sich beim Vermischen der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser, voluminöser Niederschlag. Es färbt sich am Lichte grau, ist in heissem Wasser ziemlich löslich, scheidet sich indess beim Erkalten nicht krystallinisch aus. Durch längeres Kochen erleidet es Zersetzung.

Amylcyanür.

Zu Seite 318. — Nach Wurtz stellt man die Verbindung am besten auf folgende Weise dar. Man übergiesst die durch Glühen von Blutlaugensalz in verschlossenen Gefässen gewonnene, Cyankalium enthaltende schwarze Masse, nachdem sie fein gepulvert ist, in einer Retorte, deren aufrecht gekehrter Hals mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden ist, mit dem vier- bis fünffachen Gewicht Alkohol, erhitzt zum Kochen, und setzt durch eine in den Tubulus eingesetzte Trichterröhre Jodamyl in einer für die vollständige Zersetzung des Cyankaliums nicht ganz hinreichenden Menge hinzu. Man lässt das Kochen andauern, bis eine Probe der alkoholischen Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser eine auf letzterem schwimmende ätherische Oelschicht giebt, die frei von Jod ist, was man erkennt, wenn man einen Tropfen derselben am Rande einer am andern Ende verschlossenen Glasröhre verbrennt, die man über einer Spiritusflamme umstürzt. Die kleinste Spur Jod macht sich durch eine braune Färbung des sich verflüchtigenden und an der Wandung der Röhre in Streifen verdichtenden Theils bemerkbar.

Sobald die Zersetzung vollständig ist, lässt man erkalten, und versetzt die von den abgeschiedenen Jodkaliumkrystallen getrennte Flüssigkeit mit Wasser. Die sich abscheidende ätherische Schicht wird mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der grösste Theil der Flüssigkeit geht bei 155° C. über und ist reines Cyanamyl.

Wie das Cyanäthyl und Cyanmethyl vereinigt sich auch das Cyanamyl mit verschiedenen Chloriden zu Doppelverbindungen.

Cyanamyl mit Fünffach-Chlorantimon: $SbCl_5 + (C_{10}H_{11})Cy$, entsteht beim Vermischen der beiden Bestandtheile unter so heftiger Wärmeentwickelung, dass selbst Kältemischung eine partielle Zersetzung nicht hindert.

Cyanamyl mit Titanchlorid: $TiCl_2 + (C_{10}H_{11})Cy$, ist eine dunkelbraune, schlecht krystallisirende und nicht sublimirbare Verbindung, die sich unter so starker Wärmeentwickelung beim Vermischen der Bestandtheile bildet, dass auch bei Abkühlung mit Eis Schwärzung eintritt.

Cyanamyl mit Zinnchlorid: $SnCl_2 + (C_{10}H_{11})Cy$, entsteht unter starker Erhitzung; es ist eine feste krystallinische Substanz. Die Krystalle sind dunkel gefärbt und nicht sublimirbar.

Amyltelluriet.

Von Wöhler und Dean dargestellt. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}Te$. — Bei der Destillation von Tellurkalium mit einer Lösung von amyloxydschwefelsaurem Kalk geht mit dem Wasser ein rothgelbes Liquidum über. Wenn später die Farbe dieses Oeles heller wird, wechselt man die Vorlage; zuletzt destillirt farbloser Amylalkohol ab. Das zuerst übergegangene Product ist ein rothgelbes, in Wasser untersinkendes und damit nicht mischbares Liquidum von ähnlichem, jedoch weniger starkem und unangenehmem Geruch, wie das Telluräthyl. In dünner Schicht längere Zeit der Luft ausgesetzt, oxydirt es sich und verwandelt sich in eine weisse Masse. Diese leichte Oxydirbarkeit in Verbindung mit dem Umstande, dass es beim Erhitzen eine Zersetzung erleidet, und sich daher selbst im Kohlensäurestrom nicht unverändert destilliren lässt, wobei vielmehr Tellur sehr schön auskrystallisirt, machen es unmöglich, das Telluramyl chemisch rein darzustellen.

Das Telluramyl ist ein Radical, seine Verbindungen sollen später beschrieben werden.

Caproyl, Methylcaproyl, Butylcaproyl.

Zu Seite 327. — Wird eine Mischung von essigsaurem und önanthylsaurem Kali in concentrirter wässeriger Lösung auf die S. 280 beschriebene Weise elektrolysirt, so sieht man auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Oelschicht sich ausscheiden, welche ein Gemenge ist von Caproyl und Methyl-Caproyl: $C_2H_3 . C_{12}H_{13}$. Letzteres ist in verhältnissmässig geringer Menge gebildet, es kann als flüchtigere Verbindung durch fractionirte Destillation leicht getrennt werden. Es siedet bei 85° C. Seine Dampfdichte ist gleich 3,426 gefunden (Wurtz).

Elektrolysirt man auf gleiche Weise bei 0° C. die mit reinem kohlensauren Kali neutralisirte Mischung von 100 Grm. Oenanthylsäure und 120 Grm. Valeriansäure, so sammelt sich auf der alkalischen Flüssigkeit eine Oelschicht, aus der man durch fractionirte Destillationen bei 108° C siedendes Butyl, und das zwischen 155° und 160° C. siedende Butylcaproyl: $C_8H_9 . C_{12}H_{13}$, mit 4,917 Dampfdichte erhält. Was über 180° C. übergeht, enthält vorzugsweise Caproyl.

Capryloxydhydrat.

Zu Seite 330. — Bei der Darstellung dieses Alkohols nach dem S. 330 angegebenen, später von Städeler etwas modificirten Verfahren

(s. S. 916) bildet sich mit diesem zugleich das S. 915 beschriebene Methylcaproylaceton, von dem man den Alkohol, wie dort bemerkt, am besten durch saures schwefligsaures Natron trennt. — Nach Bouis (Annal. de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 44, S. 108), welcher das Rohproduct der Destillation des Gemenges von ricinusölsaurem Natron und Natronhydrat nicht mit saurem schwefligsauren Natron behandelte, sondern den Caprylalkohol von dem Methylcaproylaceton, deren Siedetemperaturen nur um 9° C. differiren, bloss durch fractionirte Destillation trennte, enthält dieser übrigens farblose und constant bei 180° C. siedende Alkohol noch eine fremde Substanz beigemengt, von welcher derselbe nur durch oft wiederholte Destillation über stets neue Mengen von Aetzkali befreit werden kann, welches letztere dabei eine braune Flüssigkeit zurückhält.

Der Caprylalkohol löst Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff auf, und man erhält Capryloxyd-Kali als weisse teigige Masse, die indess schnell gelb und zuletzt rothbraun wird.

Natrium wirkt nur langsam auf Caprylalkohol ein, verliert aber darin sogleich seine Oxydschicht und wird vollkommen metallglänzend wie Silber. Es genügt, um das Natrium mit stark glänzender Oberfläche zu erhalten, das Steinöl, worin es aufbewahrt wird, mit einigen Tropfen Caprylalkohol zu versetzen. Auch behält es dann seinen Glanz lange Zeit. — Auf Kalium übt das Capryloxydhydrat diese Wirkung nicht aus. Beim Erhitzen löst sich Natrium in jenem Alkohol leicht auf, unter Bildung von erst weissem, an der Luft sich bräunendem Capryloxyd-Natron.

Der Caprylalkohol reducirt beim Erhitzen Silberoxyd (nicht salpetersaures Silberoxyd) unter Bildung eines sehr schönen Metallspiegels.

Chlor wird davon ohne erhebliche Wärmeentwickelung absorbirt. Dabei wird Chlorwasserstoffsäure gebildet, die weiter zur Bildung von Caprylchlorür Veranlassung giebt. Wahrscheinlich entzieht hierbei das Chlor dem Caprylalkohol zunächst zwei Atome Wasserstoff ohne Substitution, das Aldehyd desselben erzeugend. Man erhält wenigstens wenn mit dem Einleiten des Chlors so lange fortgefahren wird, bis auch in der Sonne keine Absorption mehr stattfindet, eine Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{16}(H_{11}Cl_5)O_2$, d. i. fünffach gechlortes Caprylaldehyd, als dicke zähe, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Geruch, die nach dem Waschen weiss erscheint.

Salpetersaures Capryloxyd.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{17}O . NO_5$. — Man erhält diese Verbindung nach Bouis sehr leicht, wenn man eine kochende alkoholische Lösung von Capryljodür mit einem Ueberschuss der gleichen Lösung

von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, das gebildete Jodsilber durch Filtration trennt und die ablaufende Flüssigkeit mit Wasser mischt. Das erzeugte salpetersaure Capryloxyd scheidet sich dann als ein leichtes, auf Wasser schwimmendes Liquidum aus von angenehmem Geruch. Es fängt bei 80° C. an zu sieden, aber wenn die Temperatur sich darüber erhebt, tritt Schwärzung und Verkohlung ein. Die zuletzt übergehenden Producte haben einen stark sauren Geruch. — Durch heisse alkoholische Kalilauge wird es in salpetersaures Kali und Caprylalkohol zersetzt.

Caprylchlorür.

Zu Seite 334. — Der Caprylalkohol absorbirt Chlorwasserstoffgas unter Wärmeentwickelung, lässt das aufgenommene Gas aber beim Erhitzen unverändert fahren, ohne dass etwas Caprylchlorür gebildet wird. Nur wenn man den mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohol in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 120° bis 130° C. erhitzt, bildet sich die Chlorverbindung unter Bräunung der Flüssigkeit; doch bleibt dieselbe immer mit unverändertem Caprylalkohol gemengt, von dem sie bei fast gleicher Siedetemperatur durch fractionirte Destillation nicht zu trennen ist.

Man stellt das Caprylchlorür besser mittelst Fünffach-Chlorphosphor dar, welchen man in kleinen Portionen in Caprylalkohol einträgt. Bei jedesmaligem Eintragen erfolgt eine sehr lebhafte Reaction und bedeutende Temperaturerhöhung, weshalb das Gefäss durch kaltes Wasser gut abgekühlt werden muss. Wenn der im Ueberschuss anzuwendende Chlorphosphor in der Kälte nicht mehr einwirkt, erhitzt man den Kolben und destillirt die Producte, Phosphoroxychlorid und Caprylchlorür, über. Das Destillat wird vorsichtig mit Wasser versetzt, um das Phosphoroxychlorid zu zerstören, worauf man das die Flüssigkeit als leichte Aetherschicht bedeckende Caprylchlorür mit kohlensaurem Natron, dann mit Wasser schüttelt, und schliesslich rectificirt. Es siedet constant bei 175° C.

Caprylbromür.

Zu Seite 334. — Nach Bouis siedet das Caprylbromür bei 190° C. und lässt sich bei dieser Temperatur grösstentheils unverändert überdestilliren. Erst gegen Ende steigt die Temperatur, während die Flüssigkeit sich färbt und zersetzt. — Es besitzt einen ähnlichen Geruch wie die Chlorverbindung.

Capryljodür.

Zu Seite 334. — Man stellt diesen Aether nach Bouis auf die Weise dar, dass man in mit Phosphorstückchen versetzten Caprylalkohol

Jod in kleinen Mengen einträgt und mit dem neuen Zusatz jedesmal so lange wartet, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Wenn nach einiger Zeit in Folge der bei diesem Process entwickelten Wärme der Phosphor schmilzt, so entsteht oft fester Jodphosphor, der dann schwierig einwirkt. Dies wird am besten dadurch vermieden, dass man von vornherein den Phosphor nur in kleinen Stückchen einträgt, und später noch etwas davon hinzufügt, sobald nach Zusatz von Jod beim Schütteln die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wird. Das beste Verhältniss ist: 100 Thle. Caprylalkohol, 50 Thle. Jod und 6 Thle. Phosphor. — Man erhält so schliesslich eine starke weisse Dämpfe ausstossende Flüssigkeit, die dann der Destillation unterworfen wird. Anfangs geht Wasser über und Caprylen, welches auf diesem als leichte Oelschicht schwimmt. Die Siedetemperatur steigt dabei immer fort, zuletzt auf ohngefähr 200° C. Der Retorteninhalt ist dann sehr schön violett; auch das nun übergehende Destillat ist gefärbt und enthält ausser Capryljodür Phosphor und Phosphorsäuren. Es wird erst mit kohlensaurem Natron, dann mit reinem Wasser gewaschen und schliesslich fractionirt destillirt. Was bei 210° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen. Dieses Product ist durch Jod (bei der Destillation durch partielle Zersetzung frei geworden) dunkelroth gefärbt, durch Schütteln mit Quecksilber erhält man es farblos. Es hat 1,31 specif. Gewicht bei 16° C., ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem Alkohol. Sein Geruch ist dem der Chlor- und Bromverbindung ähnlich.

Am Lichte färbt es sich von ausgeschiedenem Jod. Beim Erhitzen mit Quecksilber zerlegt es sich in Jodquecksilber, Caprylen, $C_{16}H_{16}$, und Wasserstoff.

Caprylsulfuret.

Zusammensetzung: $(C_{16}H_{17})S$. — Es ist eine auf Wasser schwimmende, in Alkohol sehr wenig lösliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die sich beim Erhitzen zersetzt. Man erhält es durch Erhitzen von Capryljodür mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium. Die Mischung trübt sich, und nach einigen Augenblicken scheidet sich das gebildete Schwefelcapryl als ölige Flüssigkeit aus.

Cetyloxyd.

Zu Seite 337. — Becker hat die beiden folgenden Doppeläther dargestellt.

Aethyloxyd-Cetyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{32}H_{33}O$, entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Aethyloxyd-Natron mit Cetyljodür kocht, bis keine Ausscheidung von Jodnatrium mehr zu bemerken ist, darauf die übrigen fremden Producte durch Destillation und Waschen mit Wasser

entfernt und den Doppeläther aus Alkohol umkrystallisirt. Er setzt sich daraus in Blättchen ab, die auch in Aether leicht löslich sind und bei 20° C. schmelzen.

Das Amyloxyd-Cetyloxyd: $C_{10}H_{11}O.C_{32}H_{33}O$, wird auf gleiche Weise mittelst Amyloxyd-Natron, in Amyloxydhydrat gelöst, dargestellt, es gleicht dem Aethyloxyd-Cetyloxyd, schmilzt bei 30° C.

Cetyloxydschwefelsäure.

Zu Seite 338. — Man erhält das cetyloxydschwefelsaure Kali nach Köhler am reichlichsten durch Schmelzen von Cetyloxydhydrat mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade. Nachdem man die Masse längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten hat, löst man in kochendem Alkohol und versetzt mit concentrirter alkoholischer Kalilauge. Alsbald und beim Erkalten scheidet sich eine hellgelbe breiige Masse ab, welche aus schwefelsaurem Kali und Cetyloxydhydrat besteht, ausserdem aber auch noch cetyloxydschwefelsaures Kali enthält, welches letztere man nebst dem Aethal nach dem Trocknen und Pulvern der Masse mit kochendem Alkohol ausziehen kann. — Die von jener breiigen Masse getrennte Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt, dann mit Aether behandelt, welcher das Aethal auszieht, worauf man das ungelöst gebliebene cetyloxydschwefelsaure Kali wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet perlmutterglänzende, weisse Blättchen, die aus mikroskopischen verfilzten Nadeln bestehen, ist in siedendem Wasser weniger als in kochendem Alkohol löslich, in Aether unlöslich, nicht schmelzbar.

Cetylcyanür.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})C_2N$. — Nach Becker erhält man diese, jedoch nicht ganz rein dargestellte Verbindung durch mehrtägiges Kochen von Cetyljodür mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Cyankalium in einem mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs communicirenden Kolben. Hernach wird der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand mehrmals mit heissem Wasser behandelt, welches das Jodkalium und Cyankalium löst, das gebildete Cetylcyanür aber als geschmolzene Fettschicht zurücklässt. Dieses Product ist braun gefärbt und enthält Margarinsäure (s. d.) beigemengt, durch Einwirkung der heissen alkalischen Cyankaliumlösung auf Cyancetyl entstanden. Man löst in kochendem Alkohol, woraus dann beim Erkalten zuerst ein grosser Theil der Margarinsäure, später das Cyancetyl auskrystallisirt. Selbst nach mehrmaligem Krystallisiren besitzt es immer noch eine gelbe Farbe.

Das Cetylcyanür entsteht nach Köhler ebenfalls, wenn man gleiche Aequivalente von cetyloxydschwefelsaurem Kali und Cyankalium 6 bis 8 Stunden lang auf 140°C. erhitzt. Die Masse schmilzt und giebt Ammoniak aus. Kochender Aether zieht dann daraus das gebildete Cyancetyl nebst einer gelbbraunen, unter 40°C. schmelzenden Substanz aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und von kochender Kalilauge nicht angegriffen wird.

Dies Cyancetyl, durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt, ist weiss, fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 53°C. und erstarrt krystallinisch körnig. Es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Ammoniak und margarinsaures Kali (vergl. S. 957) über.

Nach Heintz, welcher Cyancetyl durch inniges Zusammenreiben von cetyloxydschwefelsaurem Kali mit $^1/_3$ Gewicht kalifreiem Cyankalium unter Zusatz von etwas Alkohol und Erhitzen des im Vacuum getrockneten Gemisches auf 180° bis 200°C. dargestellt hat, ist dies Cyancetyl bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Auch hat die aus diesem Product von Heintz dargestellte Margarinsäure einen anderen Schmelzpunkt als die von Becker mit dem festen Cyancetyl gewonnene Säure.

Vinylverbindungen.

Zu Seite 345. — Es ist schon S. 738 ff. ausgesprochen, dass die S. 345 ff. in den Vordergrund gestellte Hypothese über die Constitution des Aethylens und seiner Derivate, dergemäss dieselben als Vinylverbindungen betrachtet sind, sich nicht länger aufrecht erhalten kann, seitdem Wurtz die höchst wichtige Entdeckung der sogenannten Glycole gemacht hat, und dass durch diese Entdeckung die alte Berzelius'sche Ansicht wieder zur Geltung gekommen ist, welche das Aethylen (Elayl) als selbständiges, organisches Radical hinstellt.

Wie der Alkohol, das Aldehyd und die Essigsäure auf die Zusammensetzung der Kohlensäure zurückzuführen sind (vergl. S. 567 ff.), so deriviren das Aethylen und die analogen Radicale vom Kohlenoxyd (C_2O_2), und sind wie dieses zweiatomig. Sie theilen mit diesem die Eigenschaft, direct sich mit 2 Atomen Chlor zu verbinden, und vereinigen sich in ganz analoger Weise, wie das Kohlenoxyd unter dem Einfluss von Kalihydrat die Elemente des Wassers assimilirt um in Ameisensäure überzugehen, mit Wasser bei Mitwirkung der Schwefelsäure zu Verbindungen der Alkoholradicale.

Die Vergleichung des Aethylens mit dem Kohlenoxyd involvirt die Annahme, dass von den 4 At. Kohlenstoff zwei Atome andere Functionen haben, als die beiden übrigen, und ferner, dass zwei die beiden Sauerstoffatome des Kohlenoxyds ersetzende Radicale in der Verbindung enthalten sein

müssen. Die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$ giebt dieser Vorstellung den entsprechenden Ausdruck. Die Namen und die Formeln der Seite 348 bis 368 beschriebenen Vinylverbindungen sind demnach umzuändern wie folgt:

Vinylwasserstoff	$(C_4\ H_3)\,H$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$	Aethylen.
Vinylchlorür-Chlorwasserstoff	$(C_4\ H_3)\,Cl\,.\,H\,Cl$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$	Aethylenchlorid.
Vinylchlorür	$(C_4\ H_3)\,Cl$	$\left.\begin{matrix}C_2(H_2Cl)\\H\end{matrix}\right\}C_2$	Chloräthylen.
Vinylbromür-Bromwasserstoff	$(C_4\ H_3)\,Br\,.\,HBr$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, Br_2$	Aethylenbromid.
Vinylbromür	$(C_4\ H_3)\,Br$	$\left.\begin{matrix}C_2(H_2Br)\\H\end{matrix}\right\}C_2$	Bromäthylen.
Vinyljodür-Jodwasserstoff	$(C_4\ H_3)\,J\,.\,HJ$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, J_2$	Aethylenjodid.
Vinyljodür	$(C_4\ H_3)\,J$	$\left.\begin{matrix}C_2(H_2J)\\H\end{matrix}\right\}C_2$	Jodäthylen.
Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl\,.\,H\,Cl$	$\left.\begin{matrix}C_2(H_2Cl)\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$	Chloräthylenchlorid.
Chlorvinylchlorür	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl$	$\left.\begin{matrix}C_2(H\,Cl_2)\\H\end{matrix}\right\}C_2$	Dichloräthylen.
Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2\end{matrix}\right.\right)Cl\,.\,H\,Cl$	$\left.\begin{matrix}C_2(H\,Cl_2)\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$	Dichloräthylenchlorid.
Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff	$(C_4\ H_3)\,Cl\,.\,H\,Cl$	$\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$	Trichloräthylenchlorid.

Aethylen (Vinylwasserstoff).

Zu Seite 348. — Berthelot hat die schon im Jahre 1826 von Hennel und von Faraday gemachte, später bezweifelte, und dann in Vergessenheit gekommene Beobachtung, dass Aethylengas von concentrirtestem Schwefelsäurehydrat in grosser Menge unter Bildung von Aetherschwefelsäure verschluckt wird, neuerdings bestätigt. Ein Volumen Schwefelsäurehydrat absorbirt nach ihm bei andauerndem Schütteln 120 Vol. Aethylengas.

Derselbe hat ferner gefunden, dass eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von Bromwasserstoffsäure das Aethylengas bei 100stündigem Erhitzen auf 100° C. vollständig absorbirt und damit Aethylenbromür erzeugt: $C_4H_4 + HBr = (C_4H_5)Br$. — Chlorwasserstoffsäure liefert un-

ter denselben Verhältnissen nur eine Spur einer neutralen flüchtigen Chlorverbindung.

Aethylenchlorid (Vinylchlorür-Chlorwasserstoff).

Zu Seite 353. — Nach Limpricht (Annal. d. Chem. Bd. 94, S. 245) bereitet man grosse Mengen davon leicht auf folgende Weise: Eine tubulirte, mit Kühlapparat und Vorlage versehene Retorte wird mit einer Chlormischung, aus 2 Thln. Braunstein, 3 Thln. Kochsalz, 4 Thln. Wasser und 5 Thln. Schwefelsäure bestehend, zur Hälfte gefüllt. In den Tubulus befestigt man mittelst eines Korkes ein Glasrohr, welches etwa $1/2$ Zoll tief in die Mischung eintaucht und mit dem Apparat zur Entwickelung des Aethylengases in Verbindung steht. So lange dieses Gas durch die Chlormischung streicht, wird die Retorte durch nur eine Kohle sehr gelinde erwärmt, und erst zuletzt destillirt man das gebildete Aethylenchlorid bei stärkerer Hitze über. Beobachtet man diese Vorsicht zu Anfang beim Erwärmen der Chlormischung, so bleibt man während der ganzen Operation von Chlordämpfen unbelästigt. Aus dem abdestillirten öligen Product ist dann durch fractionirte Destillation mit eingesenktem Thermometer das Aethylenchlorid rein darzustellen.

Durch Behandlung mit Schwefelcyankalium wird das Aethylenchlorid in Aethylenrhodanür umgewandelt.

Bromäthylenbromid.

Zusammensetzung: $C_4H_3Br_3 = \left.\begin{matrix}C_2(H_2Br)\\H\end{matrix}\right\} C_2, Br_2$. — Das Seite 359 als Vinylbromür beschriebene Bromäthylen: $\left.\begin{matrix}C_2(H_2Br)\\H\end{matrix}\right\} C_2$ absorbirt nach Wurtz Brom mit Begierde. Bringt man jenes in einen mit Kältemischung umgebenen langhalsigen Kolben und fügt das Brom in kleinen Portionen hinzu, so erfolgt jedesmal sogleich Vereinigung mit Geräusch, welches die Heftigkeit der Reaction beurkundet, und man erhält so zuletzt eine schwere Flüssigkeit, die, erst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, ein über 180° C. siedendes Product liefert, das Bromäthylenbromid:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(H_2Br)\\H\end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Bromäthylen}} + 2\,Br = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(H_2Br)\\H\end{matrix}\right\} C_2, Br_2}_{\text{Bromäthylenbromid.}}$$

Dieses Bromäthylenbromid ist eine farblose, bei 186,5° C. siedende Flüssigkeit von 2,62 specif. Gewicht bei 23° C. Sein Geruch erinnert an den des Chloroforms (Wurtz). Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure.

Die nämliche Verbindung entsteht nach **Simpson**, wenn man das Seite 361 als Vinyljodür beschriebene Jodäthylen, $\left.\begin{matrix} C_2(H_2J) \\ H \end{matrix}\right\} C_2$, unter starker Abkühlung allmälig mit Brom versetzt, und dabei auf 1 At. Jodäthylen 3 At. Brom verwendet. Alsbald sieht man Jod sich ausscheiden, doch ist es nöthig, um die Umwandlung zu vollenden, das Gemisch, nachdem man es zuvor unter Abkühlen geschüttelt hat, noch 12 Stunden lang in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. zu erhitzen. Dasselbe wird dann zur Entfernung des freien Jods mit verdünnter Kalilauge gewaschen, zur Vervollständigung der Zersetzung noch einige Minuten lang mit etwas freiem Brom gekocht, wieder mit Kalilauge gewaschen und wie oben weiter behandelt.

Aethylenjodid (Vinyljodür-Jodwasserstoff).

Zu Seite 359. — Durch mehrstündiges Erhitzen des Aethylenjodids mit wässeriger Quecksilberchloridlösung auf 140° C. erfolgt Zersetzung in Chloräthylen, Quecksilberjodid und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2, J_2 + 2\,HgCl = \left.\begin{matrix} C_2(H_2Cl) \\ H \end{matrix}\right\} C_2 + 2\,HgJ + HCl.$$

Das Aethylenjodid verwandelt sich mit trocknem essigsauren Silberoxyd in Jodsilber und essigsaures Aethylenoxyd (s. d. S. 725). Aehnlich verhalten sich auch andere Silbersalze.

Aethylenrhodanid.

Gleichzeitig von **Sonnenschein** und von **L. Buff** entdeckt. — **Zusammensetzung**: $C_4H_4 \,.\, Cy_2S_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2, (CyS_2)_2$. — Es ist ein fester krystallinischer Körper von eigenthümlichem, an Meerrettig erinnernden Geruch und scharfem Geschmack, dabei ein Brennen auf der Zunge und im Schlunde verursachend. Auf der Haut bringt es ein heftiges, bald vorübergehendes Jucken hervor, ohne Blasen zu ziehen. Beim Erwärmen für sich oder mit Wasser verbreitet es einen sehr scharfen Geruch, greift dabei die Augen an und bewirkt heftiges Niesen. — Es schmilzt bei 90° C., erstarrt wieder bei 83° C. zu einer schön krystallinisch strahligen Masse. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem mehr löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in bündelartig vereinigten Krystallnadeln ab. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich; beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung, wie auch beim Verdunsten derselben krystallisirt es in schönen weissen, stark glänzenden, grossen rhombischen Tafeln. — Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich unter Ausstossung scharfer Dämpfe, die an den Geruch gebrannter Zwiebeln erinnern.

Man gewinnt das Aethylenrhodanid leicht durch Behandlung des Aethylenchlorids oder -bromids mit Schwefelcyankalium, und bewirkt diese Zersetzung nach Buff am besten in einer mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbundenen Retorte. Die Mischung von Aethylenchlorid und einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Schwefelcyankalium wird darin einige Stunden lang im Wasserbade gekocht, wobei die in dem Kühlrohr condensirten Flüssigkeiten immer wieder zurückfliessen. Wenn der Niederschlag von gebildetem Chlorkalium nicht mehr zunimmt, so destillirt man den Alkohol aus dem Wasserbade ab, und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, um das unverbrauchte Schwefelcyankalium zu entfernen. Der mehr oder weniger gefärbte Rückstand wird in kochendem Alkohol gelöst, und die Lösung, nachdem sie eine Zeitlang mit Thierkohle und einigen Tropfen Salzsäure digerirt worden, heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Aethylenrhodanid in weissen, grossen rhombischen Tafeln aus. War die Substanz noch nicht ganz rein, so setzt sie sich aus dieser alkoholischen Lösung in kleinen sternförmig vereinigten Nadeln aus.

Ueber sein chemisches Verhalten liegen folgende Beobachtungen vor. Die alkoholische Lösung erzeugt in Lösungen der Eisenoxydsalze keine rothe Färbung. — Kalilauge bewirkt sogleich eine Zersetzung unter Bildung von Rhodankalium. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich kohlensaures Kali aus.

Mit einer Lösung von Barythydrat und Bleioxyd oder Quecksilberoxyd gekocht, entstehen Schwefelmetalle und eine weniger gut krystallisirende Substanz. Mit Barytwasser allein erzeugt es kohlensauren Baryt und Schwefelcyanbaryum. Die alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid vermischt, giebt nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag.

Ammoniaklösung zersetzt das Aethylenrhodanid schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheidung einer flockigen Substanz.

Sehr verdünnte Salpetersäure löst es in der Wärme leicht auf, und setzt es beim Erkalten in schönen Krystallnadeln unverändert wieder ab. Stärkere Salpetersäure bewirkt Oxydation und Bildung von Disulfätholsäure: $2HO.(C_4H_4)''(S_4O_8)O_2$.

Methylen.

Das Methylen: C_2H_2 selbst ist noch unbekannt, aber die dem Aethylenjodid entsprechende Verbindung, das Methylenjodid, H_2C_2,J_2, ist unlängst von Butlerow dargestellt. Es ist eine gelbliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 3,342 specif. Gewicht bei 5° C., erstarrt bei + 2° C. zu einer aus breiten, glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse.

Diese Substanz, welche sich vom Jodoform: HC_2,J_3, durch den Mehrgehalt von 1 At. Wasserstoff und den Mindergehalt von 1 At. Jod

unterscheidet, entsteht, wenn man 1 Aeq. gepulvertes Jodoform mit 3 Aeq. Aethyloxyd-Natron in mässig concentrirter alkoholischer Lösung digerirt. Es erfolgt sogleich Zersetzung, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich hernach das gebildete Methylenjodid als Oel ab, welches, mit Wasser rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet, die obigen Eigenschaften besitzt.

Obiger Zersetzungsprocess ist einigermaassen complicirt, und durch eine einfache Gleichung nicht ausdrückbar. Butlerow giebt an, dass sich dabei ausser Methylenjodid etwas Ameisensäure und eine flüchtige fette Säure bilde, welche er für Valeriansäure hält (?).

Das Methylenjodid theilt mit dem Aethylenjodid die Eigenschaft, sich mit essigsaurem Silberoxyd in essigsaures Methylenoxyd und Jodsilber umzusetzen:

$$\underbrace{H_2 C_2, J_2}_{\text{Methylenjodid}} + 2 (AgO . C_4 H_3 O_3) = \underbrace{H_2 C_2, O_2 . 2 C_4 H_3 O_3}_{\text{essigsaures Methylenjodid}} + 2 Ag J.$$

Man erhitzt zu diesem Zwecke 1 Aeq. Methylenjodid mit 2 Aeq. trocknem essigsauren Silberoxyd und etwas Eisessig auf 100° C., zieht, wenn die unter Wärmeentwickelung erfolgende Einwirkung beendet ist, die Masse mit Aether aus und unterwirft die ätherische Lösung der Destillation. Bei etwa 170° C. geht dann das gebildete essigsaure Methylenoxyd als farblose ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit über von aromatischem, dann stechendem Geschmack und sehr starkem Geruch.

Das Methyloxydhydrat aus dieser Verbindung darzustellen, ist nicht gelungen; bei Einwirkung von Barytwasser erfolgt Zersetzung, wobei neben essigsaurem auch ameisensaures Salz entsteht.

Allyl- und Propylenverbindungen.

Zu Seite 368 bis 385. — Neuere höchst wichtige Entdeckungen, unter denen besonders die von Hofmann und Cahours über die Allylverbindungen hervorragen, haben zur Evidenz erwiesen, dass das Propylen und die S. 369 ff. beschriebenen Abkömmlinge desselben mit den eigentlichen Allylverbindungen nicht das nämliche Radical haben, wie am obigen Orte angenommen ist. Das Propylen: $C_6 H_6 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2$ ist wie das Aethylen ein zweiatomiges Radical, das Allyl: $C_6 H_5 = \left.\begin{matrix} C_4 H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2$ ein einatomiges und wahres Alkoholradical. Ueberhaupt stehen die Allylverbindungen zu dem Propylen und dessen Derivaten in nur sehr entfernter verwandter Beziehung. Beide sind daher durchaus getrennt zu halten. Von den S. 368 ff. als Allylverbindungen beschriebenen Körpern enthalten folgende nicht wirklich Allyl:

Allylwasserstoff	ist Propylen:	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2$,
Allylchlorür-Chlorwasserstoff	ist Propylenchlorid:	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$,
Allylbromür-Bromwasserstoff	ist Propylenbromid:	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2, Br_2$,
Allylbromür	ist Brompropylen:	$\left.\begin{matrix}C_4(H_4Br)\\H\end{matrix}\right\}C_2$.

Die übrigen dagegen sind eigentliche Allylverbindungen, die, soweit die neuesten Entdeckungen reichen, hier nach dem Propylen und dessen Abkömmlingen beschrieben werden sollen.

Propylen.

Nach Wurtz (Annal. de chim. et de phys. [3.] Bd. IV, S. 272) gewinnt man dieses Gas leicht rein und in ziemlich beträchtlicher Menge durch Behandlung des weiter unten beschriebenen Allyljodürs mit Quecksilber und rauchender Salzsäure:

$$\underbrace{C_6H_5J}_{\text{Allyljodür}} + HCl + 4Hg = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} + Hg_2J + Hg_2Cl.$$

Zu diesem Zwecke übergiesst man 1 Thl. Allyljodür und 5 Thle. Quecksilber in einem Kölbchen mit 2 Thln. rauchender Salzsäure und erwärmt gelinde. Das sich sogleich entwickelnde Propylengas leitet man zunächst durch eine Waschflasche, um es von beigemengten Salzsäuredämpfen zu befreien, und wenn völlige Reinheit verlangt wird, noch durch eine auf — 40° C. abgekühlte, U-förmig gebogene Glasröhre, in welcher dann eine sehr kleine Menge einer flüchtigen chlor- oder jodhaltigen Substanz sich condensirt.

Das so bereitete Propylen besitzt einen eigenthümlichen phosphorartigen und dem des reinen Aethylens ähnlichen Geruch, ist bei — 40° C. noch ein Gas, lässt sich aber durch einen Druck zur Flüssigkeit condensiren, welcher zwischen dem zur Condensation des Ammoniaks und dem zur Verdichtung der Kohlensäure nöthigen Drucke liegt. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,498; Wasser absorbirt davon nur wenig, etwa $^1/_8$ Vol., absoluter Alkohol 12 bis 13 Vol., Eisessig 5 Vol. — Schwefelsäurehydrat nimmt das Propylen in sehr reichlicher Menge auf und erzeugt damit Propyloxydschwefelsäure. Auch Brom und Jod vereinigen sich damit, ersteres zu Propylenbromid, letzteres unter Mitwirkung des Sonnenlichts zu Propylenjodid.

Das Propylen als zweiatomiges Radical verbindet sich in gleicher Weise wie es 2 At. Chlor aufnimmt, auch mit den Elementen von Chlorwasserstoff. Durch 70stündiges Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 100° C. verwandelt es sich in Propylchlorid: C_6H_7Cl. Eben so verhält es sich gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Eine andere Bildungsweise des Propylens, die jedoch mehr von

theoretischem Interesse als praktischer Bedeutung ist, hat L. Dusart angegeben. Propylen bildet sich nämlich nach demselben bei der trocknen Destillation eines innigen Gemenges äquivalenter Gewichtsmengen von essigsaurem und oxalsaurem Kali. Der Vorgang hierbei ist offenbar der, dass sich aus essigsaurem Kali Aceton und kohlensaures Kali erzeugt, und dass dann ersteres im Augenblicke seiner Entstehung seine beiden Sauerstoffatome an die Oxalsäure zur Umwandlung in Kohlensäure abgiebt:

$$\underbrace{2[KO.(C_2H_3)C_2O_2,O]}_{\text{essigsaures Kali}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aceton}} + 2KO.C_2O_4,$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Aceton}} + 2KO.C_4O_6 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2}_{\text{Propylen?}} + 2KO.C_2O_4 + C_2O_4.$$

Wenn die Zersetzung nach vorstehender Gleichung erfolgt, so kann der resultirende Kohlenwasserstoff nicht identisch, sondern nur isomer mit dem eigentlichen Propylen: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2$ sein, es müsste denn derselbe im Augenblicke der Entstehung eine Umlagerung der Elemente erfahren, so dass aus $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2$ wird: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2$.

Propylenbromid

ist die Seite 371 als Allylbromür-Bromwasserstoff beschriebene Verbindung von der Zusammensetzung: $C_6H_6Br_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2,Br_2$.

Die Darstellung des Propylenbromids geschieht nach Wurtz am besten auf folgende Weise. Man bringt in einen mit Sicherheitsrohr versehenen Kolben Amylalkohol zum Kochen, und lässt den Dampf desselben durch ein in einem Verbrennungsofen bis zu einer zwischen Dunkel- und Hellrothgluth liegenden Temperatur erhitztes Porcellanrohr streichen. Die hierbei erzeugten Gase und Dämpfe leitet man zuerst durch eine mit Aetzkali gefüllte Waschflasche, wo sich eine ölartige Flüssigkeit (unzersetzter Amylalkohol und verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe) absondert, und fängt dann die Gase (Propylen mit etwas Butylen und Aethylen) in grossen Ballons über Wasser auf. In diese mit unreinem Propylengas gefüllte und von Wasser leere Ballons giesst man Brom. Dasselbe verbindet sich sofort mit dem Propylen unter Wärmeentwickelung, und schon nach wenigen Augenblicken ist das Brom, wenn es nicht im Ueberschuss zugesetzt war, entfärbt. War es überschüssig vorhanden, so giesst man die noch gefärbte Flüssigkeit in einen anderen, Propylengas enthaltenden Ballon. Die Vereinigung lässt sich durch Umschwenken wesentlich befördern. Auf diese Weise gewinnt man in wenigen Stunden leicht ein Pfund unreines Propylenbromid, woraus nun durch wiederholte

Rectificationen die reine, zwischen 140° und 145° C. siedende Verbindung dargestellt wird. Das Propylenbromid verwandelt sich mit essigsaurem Silberoxyd in Bromsilber und essigsaures Propylenoxyd (vergl. S. 813).

Dusart hat eine gleich zusammengesetzte Flüssigkeit von 145° C. Siedetemperatur aus dem durch Erhitzen von essigsaurem und oxalsaurem Kali gewonnenen Propylen durch Behandlung mit Brom erhalten, vielleicht: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2,Br_2$, und aus dieser durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge Brompropylen, C_6H_6Br, erzeugt. Die Angabe, dass das so dargestellte Brompropylen mit Schwefelcyankalium Senföl liefere, glaube ich bezweifeln zu dürfen, es müsste sonst dieser Bildung von Allylrhodanür eine molekulare Umsetzung des Brompropylens: $\left.\begin{matrix}C_4(H_4Br)\\H\end{matrix}\right\}C_2$, in Allylbromür: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2Br$, voraufgehen.

Brompropylenbromid.

Seite 371 Bromallylbromür-Bromwasserstoff genannt. — Zusammensetzung: $C_6H_5Br_3 = \left.\begin{matrix}C_4(H_4Br)\\H\end{matrix}\right\}C_2,Br_2$. — Es ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem, an das Chloroform erinnernden Geruch. Es hat 2,392 specif. Gewicht bei 23° C., bleibt in starker Kältemischung flüssig, siedet bei ohngefähr 195° C. und destillirt unverändert über. Auf Silbersalze wirkt es langsam ein.

Das Brompropylenbromid entsteht nach Wurtz aus dem Seite 371 beschriebenen, dort Allylbromür genannten Brompropylen: $\left.\begin{matrix}C_4(H_4Br)\\H\end{matrix}\right\}C_2$, durch Behandlung mit Brom:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4(H_4Br)\\H\end{matrix}\right\}C_2}_{\text{Brompropylen}} + 2Br = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4(H_4Br)\\H\end{matrix}\right\}C_2,Br_2}_{\text{Brompropylenbromid.}}$$

Man kühlt das Brompropylen mittelst einer Kältemischung ab, und setzt Brom (4 Thle. auf 5 Thle. Brompropylen) in kleinen Portionen hinzu. Die anfangs sehr heftige Einwirkung wird später schwächer, und man erhält zuletzt eine Flüssigkeit, die durch Waschen mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Rectificationen das reine Brompropylenbromid liefert.

Mit diesem Brompropylenbromid sind verschiedene andere Verbindungen isomer. Unter diesen ist ihm am nächsten verwandt und in mehreren Punkten so ähnlich, dass Identität vermuthet ist, das Product, welches aus dem Propylenbromid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2,Br_2$ durch Austausch eines Atoms Wasserstoff gegen ein Atom Brom hervorgeht. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass bei diesem Process das in jener Verbindung

einzeln stehende Wasserstoffatom durch Brom substituirt wird, so dass daraus die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}C_2, Br_2$ hervorgeht, welche demnach von dem eigentlichen Brompropylenbromid: $\left.\begin{matrix}C_4(H_4Br)\\H\end{matrix}\right\}C_2, Br_2$, verschieden ist, wie eine Vergleichung der beiden Formeln ausweist.

Dieses aus dem Propylenbromid hervorgehende Isobrompropylenbromid hat dieselbe Dichte und Siedetemperatur wie jenes Brompropylenbromid, unterscheidet sich jedoch von demselben dadurch, dass es einen heftig reizenden, lange anhaftenden Geruch besitzt und auf Silbersalze ziemlich leicht einwirkt. — Da Brom auf Propylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur wenig einwirkt, und die Zersetzung auch beim Erhitzen nur langsam vor sich geht, so verfährt man zur Darstellung des Substitutionsproducts nach Wurtz am besten auf folgende Weise: Man bringt das Propylenbromid in einer geräumigen tubulirten Retorte zum Kochen, deren schräg aufwärts gekehrter Hals mit einer zu mehreren Kugeln erweiterten Glasröhre communicirt, die, oberhalb der Kugeln abwärts gebogen, in eine kalt gehaltene Vorlage mündet. Die Retorte ist anderseits durch eine in den Tubulus eingesetzte Gasleitungsröhre mit einem Kölbchen verbunden, worin sich Brom befindet. Sind nun dieser Kolben und die Retorte bis zum Sieden ihres Inhalts erhitzt, so verdichten sich die Dämpfe des entstandenen Isobrompropylenbromids und des unverändert gebliebenen Propylenbromids in der schief aufsteigenden Kugelröhre, und fliessen in den Kolben zurück, während das flüchtige Brom sich in der Vorlage ansammelt, das dadurch gebildete Bromwasserstoffsäuregas aber entweicht. Ist alles Brom aus dem Kolben verdampft, so giesst man das in der Vorlage condensirte Brom wieder in jenen zurück, erneuert die Operation und wiederholt dies so lange, bis das Propylenbromid nahezu die berechnete Menge Brom (auf 5 Thle. Brompropylen 4 Thle. Brom) aufgenommen hat.

Man unterwirft nun den Inhalt der Retorte der fractionirten Destillation und fängt das zwischen 180° und 200°C. Uebergehende gesondert auf. Dieser Theil des Destillats besteht hauptsächlich aus Isobrompropylenbromid, welches durch nochmalige Rectification fast rein erhalten wird.

Die übrigen mit dem Brompropylenbromid isomeren Verbindungen von der allgemeinen Formel: $C_6H_5Br_3$, nämlich das aus dem Allyljodür durch Einwirkung von Brom erzeugte

Propionyldibromobromid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}C_2, Br$ oder $(C_4H_5)\,C_2Br_2, Br$,

und das von dem Glycerin derivirende

Lipyltribromid: $(C_6H_5)\,C_2, Br_3$,

sind schon oben S. 839 ff. besprochen.

Propylenjodid.

Zusammensetzung: $C_6H_6J_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2, J_2$. — Es entsteht, wenn man Jod in einem mit Propylen gefüllten Gefäss eine Stunde lang dem Sonnenlichte aussetzt oder im Wasserbade auf 50° bis 60°C. erhitzt. Das Propylengas verwandelt sich dabei sehr rasch in eine schwere Flüssigkeit, die man durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge reinigt und farblos erhält. Dieselbe ist das Propylenjodid. Es besitzt einen ätherischen, dem des Aethylenbromids ähnlichen Geruch, wesentlich verschieden von dem des Aethylenjodids, von dem sich jenes ausserdem noch durch den anderen Aggregatzustand unterscheidet.

Das Propylenjodid bleibt beim Erkalten auf — 10°C. noch flüssig, hat 2,49 specif. Gewicht bei 18,5°C. und besitzt einen süssen, später scharfen Geschmack. An der Luft und besonders am Lichte erfährt es schnell eine Zersetzung, es färbt sich und greift dann die Augen ungemein stark an. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt es sich ebenfalls, unter Ausgabe einer reichlichen Menge von reinem Propylengas. Gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge einer ölartigen, vielleicht sauerstoffhaltigen Substanz.

Allyl.

Radical des ätherischen Senföls, Knoblauchöls und anderer Allylverbindungen. Das Allyl ist ein wahres Alkoholradical und neuerdings ist es Hofmann und Cahours geglückt, den betreffenden Alkohol, das Allyloxydhydrat selbst darzustellen (Annal. der Chem. Bd. 102, S. 285 ff.). Diese und zahlreiche andere Verbindungen des Allyls deriviren von dem Glycerin, resp. von dem aus diesem mittelst Jodphosphor gewonnenen Allyljodür (s. S. 819). Keine Allylverbindung ist bis jetzt aus dem Propylen, wie man früher glaubte, dargestellt worden.

Zusammensetzung des Allyls: $C_6H_5 = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$. Das Allyl ist isomer mit dem sauerstofffreien Radical der Propionsäure: $(C_4H_5)C_2$, wie auch mit dem Lipyl.

Es ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von ätherartigem, durchdringendem Rettiggeruch, hat 0,684 specif. Gewicht bei 14°C., siedet bei 59°C. Seine Dampfdichte ist von Berthelot und Luca, den Entdeckern desselben, gleich 2,92 gefunden.

Man erhält es durch Einwirkung von Natrium auf Allyljodür:

$$\underbrace{(C_6H_5)J}_{\text{Allyljodür}} + Na = \underbrace{C_6H_5}_{\text{Allyl}} + NaJ,$$

am besten auf die Weise, dass man in einem Kolben 100 Grm. Allyljodür mit 40 bis 50 Grm. von Steinöl gut gereinigten Natriums versetzt.

und alsdann dem Kolben mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbindet, so dass das sich Verflüchtigende condensirt wieder in denselben zurückfliesst. Bei gelindem Erhitzen schmilzt das Metall und wirkt nun sehr gleichmässig auf das Allyljodür ein. Nach höchstens zwei Stunden ist die Zersetzung beendet, doch lässt man das Ganze noch 12 Stunden digeriren. Bei nachheriger vorsichtiger Destillation mittelst weniger untergelegter Kohlen gehen 15 bis 20 Grm. Allyl in die Vorlage über. Dies Destillat, mit eingesenktem Thermometer rectificirt, hat eine fast ganz constante Siedetemperatur von 59°C.

Das Allyl mischt sich mit Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung und bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, ohne sich zu färben. Nach wenigen Stunden scheidet sich jedoch ein grosser Theil desselben wieder aus, als leichtere Flüssigkeitsschicht die Schwefelsäure bedeckend. — Rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine flüssige, neutrale, in Aether lösliche, beim Erhitzen sich zersetzende Nitroverbindung. — Salzsäuregas ist ohne Einwirkung darauf.

Mit Chlor vereinigt es sich unter Freiwerden von Salzsäure, und erzeugt damit eine schwere, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von nicht ermittelter Zusammensetzung.

Mit Brom verbindet es sich augenblicklich und unter Wärmeentwickelung zu einer krystallinischen Substanz. Um dieselbe rein zu erhalten, muss man die Einwirkung des Broms mässigen und unterbrechen, sobald die Flüssigkeit durch überschüssiges Brom anfängt sich zu färben und Bromwasserstoffgas auszugeben. In diesem Augenblicke behandelt man das Product mit Kali, worauf die Flüssigkeit alsbald zu einer krystallinischen Masse gesteht. Man presst dieselbe aus, löst in Aether, und lässt die erhaltene Lösung langsam verdunsten. Die ausgeschiedenen weissen Krystalle, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, sind nach Berthelot und Luca Allyldibromür: $C_6H_5Br_2$, doch stimmt der gefundene Procentgehalt eben so gut, zum Theil noch besser mit der Formel $C_6H_4Br_2$.

Diese Bromverbindung lässt sich unzersetzt verflüchtigen, riecht dem Aethylenbromid ähnlich, aber schwächer, ist leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 37°C. Mit Natrium erhitzt, liefert sie wieder Allyl, gemengt mit einer geringen Menge einer bromhaltigen Substanz.

Eine entsprechende Jodverbindung: $C_6H_5J_2$, erhält man, wenn man in schwach erwärmtem Allyl das sechs- bis siebenfache Gewicht Jod auflöst. Das Gemisch ist zuerst flüssig, wird aber nach einigen Minuten fest. Man entzieht der Masse durch Umrühren mit wässerigem Kali das überschüssige Jod, und lässt das ungelöst Bleibende aus siedendem Aether krystallisiren. Die Krystalle sind zuerst farblos, färben sich aber am Lichte sehr bald, sie riechen dem Aethylenjodid ähnlich, sind in kaltem Aether fast unlöslich, und auch in siedendem Aether nur wenig löslich. Sie schmelzen über 100°C., in höherer Temperatur werden sie

zersetzt unter Freiwerden von Jod und Bildung einer kohligen Substanz nebst einer flüchtigen, sehr schweren, in Kali unlöslichen Flüssigkeit, welche kein Allyljodür ist. — Beim Erhitzen mit Natrium geht die Einwirkung erst dann vor sich, nachdem beide Körper geschmolzen sind. — Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung erfolgt Zersetzung und Bildung einer gleich dem Allyl riechenden Substanz. — Beim Erhitzen mit Quecksilber und rauchender Salzsäure wird die Jodverbindung wenig angegriffen, wodurch sie sich wesentlich von Allyljodür unterscheidet.

Allyloxydhydrat.

Allylalkohol. — Von Hofmann und Cahours 1856 entdeckt. — Zusammensetzung: $HO . C_6H_5O = HO . \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\} C_2 O$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem, doch nicht unangenehmem Geruch, der entfernt an den des Aethylenalkohols und des Senföls erinnert. Sein Geschmack ist geistig und brennend. Es ist mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, siedet bei 103°C. (der Siedepunkt des Allylalkohols von einer anderen Darstellung wurde constant bei 93°C. gefunden), ist sehr brennbar; die Flamme leuchtet stärker als die des Aethylalkohols.

Es gelingt nicht, das Allyloxydhydrat aus allen Allyloxydverbindungen durch Erhitzen mit Kalilauge darzustellen, da dasselbe grosse Neigung hat, sich metamerisch umzusetzen. Am besten eignet sich zu seiner Darstellung das oxalsaure Allyloxyd, eine ölartige, bei 206°C. siedende Flüssigkeit, die weiter unten ausführlicher beschrieben ist. In dieses oxalsaure Allyloxyd leitet man einen Strom getrocknetes Ammoniakgas, wodurch die Flüssigkeit alsbald zu einer festen Masse von Oxamid erstarrt, die den Alkohol mechanisch eingeschlossen enthält. Beim Erhitzen in einem Oelbade destillirt letzterer über. Er wird durch Rectification über schwefelsaures Kupferoxyd von Spuren anhängenden Ammoniaks und von Wasser befreit.

Das Allyloxydhydrat ist dem Aceton und dem Propionsäurealdehyd isomer, und hat grosse Neigung in letzteres überzugehen:

Allyloxydhydrat . . . . $C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\} C_2O . HO$,

Aceton . . . . $C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} C_2O_2$,

Propionsäurealdehyd . . . . . . $C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} C_2O_2$.

Es wird von Kalium und Natrium, besonders beim Erwärmen, lebhaft angegriffen, und verwandelt sich damit unter reichlicher Wasserstoffgasentwickelung in eine gelatinöse Masse, die jedenfalls aus Allyloxyd-Kali: $KO . C_6H_5O$, besteht.

Durch Destillation des Allyloxydhydrats mit Chlor-, Brom- oder

Jodphosphor erhält man leicht die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Allyls. — Es löst sich ohne Schwärzung in concentrirter Schwefelsäure und verbindet sich damit zu Allyloxydschwefelsäure.

Wasserfreie Phosphorsäure greift den Allylalkohol bei gelinder Wärme heftig an, und entwickelt daraus ein farbloses Gas, welches mit hell leuchtender Flamme brennt, wahrscheinlich Allylen: $C_6H_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$.

Unter dem Einfluss oxydirender Agentien geht der Allylalkohol mit Leichtigkeit in das zugehörende Aldehyd, das Acroleïn: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$ und die betreffende Säure, die Acrylsäure: $HO.(C_4H_3)C_2O_2,O$ über. Auch Platinschwarz vermittelt diese Oxydation.

Bei Behandlung mit Kalilösung und Schwefelkohlenstoff erzeugt sich ein dem xanthogensauren Kali ähnlicher, in schönen gelben Nadeln krystallisirender Körper, ohne Zweifel allyloxydsulfokohlensaures Kali.

Allyloxyd.

Zusammensetzung: $C_6H_5O = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O$. — Es ist eine farblose, auf Wasser schwimmende und damit nicht mischbare, dem Rettig ähnlich riechende Flüssigkeit, siedet bei 82° C., und ist in seinen Eigenschaften gewöhnlichem Aether sehr ähnlich.

Man erhält die Verbindung durch Uebergiessen von Allyloxyd-Kali mit Allyljodür, worauf sich die Masse unter Ausscheidung von Jodkalium erhitzt. Das gebildete Allyloxyd wird hernach abdestillirt. Dasselbe entsteht gleichfalls durch Behandlung der Jodverbindung mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd.

Mit Schwefelsäure vorsichtig gemischt, damit es nicht mit Explosion verkohle, bildet es eine Säure, deren Barytsalz löslich ist. — Heisse Salpetersäure verwandelt es in eine schwere flüssige Nitroverbindung. — Jodphosphor erzeugt damit Allyljodür. — Durch Erhitzen mit Buttersäure auf 250° C. entsteht nur eine kleine Menge buttersaures Allyloxyd. Der grösste Theil des Allyloxyds wird zersetzt.

Ob dieses Allyloxyd mit dem S. 372 beschriebenen, im rohen Knoblauchöl enthaltenen Allyloxyd identisch ist, bleibt noch zu ermitteln.

Aethyloxyd-Allyloxyd: $C_4H_5O.C_6H_5O$, entsteht durch Einwirkung von Aethyloxyd-Kali auf Allyljodür oder von Allyloxyd-Kali auf Aethyljodür. Es ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, bei 62,5° C. siedende Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie das Allyloxyd.

Amyloxyd-Allyloxyd: $C_{10}H_{11}O.C_6H_5O$, ist eine farblose, bei 120° C. siedende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Amylalkohols erinnert. Seine Darstellung ist der der vorigen Verbindung analog.

Lipyloxyd-Allyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . 3 C_6H_5O$ (Triallylin) erhält man durch Behandlung einer Mischung von Glycerin und Allyljodür mit Kalilauge als flüchtige, bei 232°C. siedende, in Aether lösliche Flüssigkeit von widrigem, an den gewisser Umbelliferen erinnernden Geruch.

Allyloxydschwefelsäure.

Sulfallylsäure. — Zusammensetzung: $HO.SO_3 + C_6H_5O.SO_3$. Von dieser Säure ist bis jetzt erst das Barytsalz: $BaO.SO_3 + C_6H_5O.SO_3$, bekannt. Versetzt man den Allylalkohol tropfenweise mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt sich die Mischung ohne Schwärzung. Man verdünnt darauf mit dem achtfachen Volumen Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und dampft die abfiltrirte Flüssigkeit ein. Jenes Barytsalz scheidet sich dann in weissen glänzenden Krystallen aus.

Kohlensaures Allyloxyd.

Zusammensetzung: $C_6H_5O.CO_2$, erhält man durch Einwirkung von Allyljodür auf trocknes kohlensaures Silberoxyd oder durch Zersetzung des oxalsauren Allyloxyds mittelst Natrium als leichtes, auf Wasser schwimmendes und darin unlösliches Liquidum.

Oxalsaures Allyloxyd.

Zusammensetzung: $C_6H_5O.C_2O_3$, erhält man durch Einwirkung von trocknem oxalsauren Silberoxyd mit Allyljodür. Die Einwirkung ist äusserst heftig. Nach mehrstündiger Digestion derselben bei 100°C., welche man am besten bei Gegenwart von trocknem Aether vornimmt, ist die Umwandlung beendet. Die ätherische Lösung, von Jodsilber getrennt und der Destillation unterworfen, liefert, nachdem der Aether übergegangen ist, eine ölartige Flüssigkeit, welche bei der Rectification farblos wird und bei 206° bis 207°C. siedet. Dieses ist reines oxalsaures Allyloxyd.

Dasselbe hat 1,055 specif. Gewicht bei 15°C.; es besitzt einen dem gewöhnlichen Oxalsäureäther ähnlichen Geruch mit einer leichten Beimischung von Senfgeruch. Mit Wasser gemischt, zerlegt es sich nach und nach, durch Kalilauge augenblicklich. Mit Ammoniak bildet es alsbald Oxamid und Allyloxydhydrat. — Es wird von Natrium bei gelinder Erwärmung lebhaft angegriffen; dabei entwickelt sich Kohlenoxyd, und bei nachheriger Destillation geht kohlensaures Allyloxyd über.

Versetzt man das oxalsaure Allyloxyd tropfenweise mit alkoholischer Ammoniaklösung, so entsteht

Oxaminsaures Allyloxyd: $C_6H_5O.C_4O_5,H_2N$. Dasselbe

scheidet sich, wenn man die alkoholische Lösung der freiwilligen Verdampfung überlässt, in prächtigen Krystallen aus.

Cyansaures Allyloxyd.

Zusammensetzung: $C_6H_5O . C_2NO$. — Entsteht durch Zersetzung von cyansaurem Silberoxyd mit Allyljodür. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Einwirkung mit grosser Heftigkeit vor sich, und die dabei erzeugte Wärme reicht hin, um das gebildete cyansaure Allyloxyd fast vollständig überzutreiben. Es ist eine durchsichtige farblose Flüssigkeit von stechendem, dem cyansauren Aethyloxyd ähnlichem Geruch, der ausserordentlich zu Thränen reizt, siedet bei 82° C. Seine Dampfdichte ist gleich 3,045 gefunden (Cahours und Hofmann).

Das cyansaure Allyloxyd löst sich unter Wärmeentwickelung leicht in Ammoniak, und die Lösung liefert beim Verdampfen eine prachtvoll krystallisirende Substanz, den Allylharnstoff: $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\\(C_2O_2)''\end{matrix}\right\}N$; es verhält sich demnach ganz analog dem cyansauren Aethyloxyd, wie S. 178 angegeben. Aethylamin erzeugt damit den Aethylallylharnstoff.

Diese Analogie zeigt sich auch in dem Verhalten gegen Wasser, womit es sich in Kohlensäure und Diallylharnstoff umwandelt. Cahours und Hofmann haben erkannt, dass dieser Diallylharnstoff identisch ist mit dem S. 376 angeführten, früher von Will als Zersetzungsproduct des Senföls durch Bleioxydhydrat erhaltenen Sinapolin.

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge geht das cyansaure Allyloxyd in Kohlensäure und Allylanin: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$ über.

Allyljodür.

Von Berthelot und Luca entdeckt, und Jodpropylen genannt. — Zusammensetzung: $(C_6H_5)J = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, J$. — Es ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare, bei 101° C. siedende Flüssigkeit von ätherischem, hernach lauchartigem Geruch und süssem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 1,789 bei 16° C. Es erhält sich im Dunkeln farblos, röthet sich aber schnell unter dem Einfluss der Luft und des Lichtes, dabei einen äusserst stechenden, an Senf erinnernden Geruch verbreitend.

Die Darstellung des Allyljodürs ist schon Seite 819 besprochen. Man erhält es durch Vermischen gleicher Theile (höchstens 100 Grm.) krystallisirten Zweifach-Jodphosphors und Glycerins in einer Retorte. Alsbald beginnt eine sehr lebhafte Reaction, und Allyljodür nebst Wasser gehen in die Vorlage über. Gleichzeitig entweicht Propylengas; unzer-

setztes Glycerin, mit saurem phosphorigsauren Lipyloxyd gemengt, b... in der Retorte zurück. Das dabei auftretende Propylen ist jedenfalls ... Product einer secundären Zersetzung. Das in der Vorlage angesam... Allyljodür wird vom Wasser befreit und rectificirt, wobei man da... 101° C. Uebergehende gesondert auffängt. Das Gewicht desselben be... in Uebereinstimmung mit der aus der Zersetzungsgleichung, die Seite ... gegeben ist, berechneten Menge gegen 60 Procent vom Gewicht de... angewandten Jodphosphors.

Das Allyljodür verwandelt sich unter dem Einfluss von Wasser... im *status nascens*, am besten durch Behandlung mit Quecksilber ... rauchender Salzsäure in Jodwasserstoff, resp. Jodmetall, und Propylen... Betrachtet man das Allyljodür nach der rationellen Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_{\cdot}\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$... zusammengesetzt, so führt dies weiter zu der Vorstellung, dass der ... Austausch des Jods gegen Wasserstoff daraus entstehende Kohlenwasserstoff, C_6H_6, Allylwasserstoff: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$, sei. Indessen stimmt dies... Gas in seinen Eigenschaften so vollkommen mit dem eigentlichen zweiatomigen Propylen: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$, überein, dass man annehmen ..., der Allylwasserstoff gehe im Augenblicke seiner Entstehung durch Umsetzung der Elemente in das isomere Propylen über. Es ist bislang ... gelungen, Allyljodür und überhaupt Allylverbindungen aus Propylen zu regeneriren.

Rauchende Salpetersäure zersetzt das Allyljodür augenblicklich unter Ausscheidung von Jod. — Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber beim Erwärmen bewirkt sie Verkohlung und Entwickelung einer geringen Menge von Propylengas.

Durch 40stündiges Erhitzen von Allyljodür mit wässerigem Ammoniak auf 100° C. wird jenes zerstört, und es entsteht die jodwasserstoffsaure Verbindung von Propylamin: $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Gleichzeitig muss ... noch eine andere wasserstoffärmere Verbindung erzeugen.

Das Verhalten des Allyljodürs gegen Natrium, Quecksilberoxyd, weingeistige Kalilauge und verschiedene Silbersalze ist bereits oben besprochen.

Von besonderem Interesse ist die zuerst von Zinin gemachte Beobachtung, dass das Allyljodür sich mit Rhodankalium in Allylrhodan... (das ätherische Senföl) verwandelt.

Mit metallischem Quecksilber vereinigt sich das Allyljodür beim Schütteln zu einer gelben krystallinischen Substanz, das Allylquecksilberjodid: $(C_6H_5)Hg_2, J$.

Allylchlorür und Allylbromür entstehen aus dem Allylalkohol durch Behandlung mit Chlor- und Bromphosphor, sind aber noch nicht

näher untersucht. Sie sind isomer, aber nicht identisch mit dem vom Propylen derivirenden Chlor- und Brompropylen.

Allylrhodanür.

Zu Seite 373. — Die Siedetemperatur des Allylrhodanürs ist nach H. Kopp 150,7° C. bei 728,9mm Druck. Zinin und gleichzeitig Berthelot und Luca haben gefunden, dass das Allylrhodanür mit Leichtigkeit aus dem Allyljodür erzeugt werden kann. Dies geschieht, wenn man äquivalente Gewichtsmengen von Allyljodür und Schwefelcyankalium nach Zusatz von etwas Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre einige Stunden auf 100° C. erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhre erhält man auf Zusatz von Wasser das gebildete Senföl als eine auf der Jodkaliumlösung schwimmende Schicht, die, davon getrennt und der Destillation unterworfen, grösstentheils bei 150° C. übergeht. — Noch vortheilhafter bedient man sich zu dieser Darstellung des Schwefelcyansilbers, welches sich mit dem Allyljodür schon in der Kälte in Senföl und Jodsilber verwandelt und bei 100° C. zugleich auch in Schwefelsilber übergeht.

Allylsulfuret.

Zu Seite 380. — Auch diese Verbindung ist aus dem Allyljodür mittelst Schwefelkalium künstlich dargestellt. Sie entsteht nach Cahours und Hofmann, wenn man Allyljodür tropfenweise in eine concentrirte alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium fallen lässt. Dies hat eine sehr heftige Reaction zur Folge, die Flüssigkeit erhitzt sich und Jodkalium scheidet sich in reichlicher Menge aus. Allmäliger Zusatz von Allyljodür ist deshalb nöthig, weil man sonst durch stossweises Aufwallen leicht einen Theil des Products einbüssen würde. Sobald die Reaction nachgelassen hat, fügt man einen kleinen Ueberschuss von Schwefelkalium zu und versetzt die Mischung mit Wasser. Alsbald scheidet sich dann das gebildete Aethylsulfuret als leichte, schwach gelblich gefärbte Oelschicht ab. Bei der Rectification wird es farblos und siedet bei 140° C.

Allylsulfhydrat.

Zusammensetzung: $C_6H_5S \cdot HS$. — Lässt man Allyljodür in ähnlicher Weise, wie vorstehend angegeben, auf eine Lösung von Kaliumsulfhydrat wirken, so bildet sich eine flüchtige Verbindung von ähnlichem, aber mehr ätherischem Geruch, die bei 90° C. siedet und dem Aethylsulfhydrat sehr ähnlich sich verhält. Es wirkt auf Quecksilberoxyd energisch ein, unter Bildung einer in siedendem Alkohol löslichen und daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirenden

Verbindung. — Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf Allylsulfhydrat ein, unter Entwickelung von Stickoxyd und Röthung der Flüssigkeit. Dabei entsteht eine schwefelhaltige Säure, wahrscheinlich Allylschwefelsäure: $HO . (C_6H_5) S_2 O_5$, deren Barytsalz löslich ist und krystallisirt.

Butylenbromid.

Zu Seite 386. — Zusammensetzung: $C_8H_8Br_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\} C_2, Br_2$. Diese Verbindung bildet sich in kleiner Menge bei der Darstellung des Propylenbromids nach dem S. 1033 beschriebenen Verfahren, und lässt sich aus dem Rohproducte durch fractionirte Destillation gewinnen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei etwa 158° C. siedet.

Caprylen.

Zu Seite 392. — Das Caprylen, eine farblose, ziemlich stark riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit, mit Wasser nicht mischbar, in Alkohol und Aether löslich, erhält man nach Bouis am besten durch Erhitzen von Caprylalkohol mit geschmolzenem Chlorzink. Letzteres löst sich in jenem Alkohol leicht zu einer durchsichtigen Flüssigkeit; durch Erhitzen dieser Mischung auf 125° C. wird der Alkohol vollständig in Caprylen umgewandelt, welches fast rein überdestillirt.

Chlor wirkt auf das Caprylen so stark ein, dass letzteres sich entflammt, wenn man es nicht abkühlt. Lässt man das Gas langsam in die gut erkältete Flüssigkeit treten, so wird es vollständig absorbirt unter Bildung von Salzsäure; man fährt mit dem Einleiten, zuletzt unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, so lange fort, bis nichts mehr davon aufgenommen wird. Das Caprylen ist dann in ein zähes, dickflüssiges Liquidum verwandelt, welches, gewaschen und getrocknet, nach der Formel: $C_{16}(H_{11}Cl_5)O_2$ zusammengesetzt ist, demnach die nämliche Zusammensetzung hat, wie die durch Einwirkung von Chlor auf Caprylalkohol entstehende Chlorverbindung (s. d. S. 1022).

Salpetersäurehydrat wirkt äusserst heftig auf Caprylen ein. Jeder Tropfen davon, in dieses eingetragen, bewirkt ein Zischen, und Untersalpetersäure entweicht. Dabei entstehen Nitro- und Dinitrocaprylen. Es ist Bouis nicht gelungen, ersteres rein zu erhalten. Das Dinitrocaprylen stellt man nach ihm am besten und gefahrlos auf die Weise dar, dass man in der Kälte Caprylen mit einer 4 Atome Wasser enthaltenden Salpetersäure vermischt und dann erwärmt. Nach dem Erkalten sondert sich dann über der Säure eine gelbe Flüssigkeitsschicht aus, ein Gemenge der beiden Nitroverbindungen. Fügt man nun noch eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure hinzu, so beginnt eine lebhafte, in der Kälte sich fortsetzende Reaction. Die hernach auf dem

Säuregemisch sich absondernde gelbe Oelschicht ist Dinitrocaprylen. Sie wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Dinitrocaprylen: $C_{16}H_{14}(NO_4)_2$, ist schwerer als Wasser, besitzt einen sehr starken reizenden Geruch, und theilt diesen dem Wasser mit, worin es mit gelber Farbe ziemlich löslich ist. Es lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren.

Nitrophenylsäure.

Zu Seite 413. — Sie ist eine feste, flüchtige Verbindung von aromatischem, nicht unangenehmem Geruch, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Diese Lösungen, auch die wässerige, reagiren stark sauer. Aus der Alkohol- und Aetherlösung schiesst sie beim langsamen Verdampfen in prächtigen Krystallen an. Sie schmilzt bei 42° C. zu einem fast farblosen Oel, welches erst bei 26° C. wieder erstarrt. Ihre Siedetemperatur liegt bei 216° C. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sie sich in reichlicher Menge und geht als gelbe Oeltropfen in die Vorlage über (Hofmann).

Nach Hofmann gewinnt man die Nitrophenylsäure, wenn man kleine Mengen durch Kältemischung abgekühltes Phenyloxydhydrat mit gleichfalls erkälteter stärkster Salpetersäure mischt und die Mischung augenblicklich mit Wasser versetzt. Jede länger andauernde Reaction muss vermieden werden. Bei nachheriger Destillation geht die gebildete Nitrophenylsäure über. Diese Methode schlägt oft fehl, liefert aber bei gelungenem Versuch eine gute Ausbeute.

Sicher, aber in geringen Mengen erhält man die Verbindung, wenn man Phenyloxydhydrat mit so viel Wasser mischt, dass man eine homogene Flüssigkeit hat, und diese dann mit gewöhnlicher Salpetersäure destillirt. Zu Anfang der Destillation geht nur Wasser über, dann tritt plötzlich eine Reaction ein, die Flüssigkeit wird braun und scheidet Harz aus. Mit den Wasserdämpfen geht alsdann die Nitrophenylsäure in gelben Tropfen über.

Mit Kali, Natron und Ammoniak verwandelt sich die Nitrophenylsäure augenblicklich in krystallinische Verbindungen von prächtiger Scharlachfarbe, während die entsprechenden Verbindungen der Dinitro- und Trinitrophenylsäure gelbe Krystalle oder gelbe Lösungen erzeugen. Jene scharlachrothen Verbindungen der Nitrophenylsäure sind in einem Ueberschuss von Alkali sehr schwer, in reinem Wasser dagegen sehr leicht löslich.

Das nitrophenylsaure Natron: $NaO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\NO_4\end{matrix}\right\}O$, gewinnt man nach Hofmann dadurch rein, dass man die durch Behandlung der Säure mit überschüssigem Natron erhaltene Verbindung so lange an der Luft liegen lässt, bis alles Aetznatron in kohlensaures Salz umgewandelt ist, und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — In der Lösung dieses

Natronsalzes bewirken essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd orangerothe Niederschläge.

Leitet man in die Lösung des Natronsalzes Schwefelwasserstoff (die ammoniakalische Lösung wird nur schwierig verändert), so erfolgt Abscheidung von Schwefel, und zugleich bildet sich in weissen Nadeln krystallisirendes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Amidophenyloxydhydrat: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} O$. Diese Verbindung ist leicht zersetzbar und schwärzt sich rasch an der Luft, besonders in Lösung. Die Veränderung, welche sie durch salpetrige Säure erleidet, bleibt noch zu untersuchen.

Phenylcyanür.

Zu Seite 434. — Das beste, obwohl ebenfalls langwierige Verfahren zur Darstellung jener Verbindung besteht nach Buckton und Hofmann darin, dass man Benzamid: $C_{14} H_5 O_2, H_2N$, welches man leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf trocknes kohlensaures Ammoniak gewinnt, mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt:

$$C_{14} H_5 O_2, H_2 N + PO_5 = C_{14} H_5 N + 2 HO . PO_5.$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich das Phenylcyanür in Benzoëschwefelsäure und schwefelsaures Ammoniak:

$$\underbrace{(C_{12}H_5) C_2N}_{\text{Phenylcyanür}} + 3HO . SO_3 + 2HO = \underbrace{2HO . (C_{12}H_4)'' \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ S_2 O_4 \end{matrix} \right\} O_2}_{\text{Benzoëschwefelsäure}} + H_4NO . SO_3.$$

Das Phenylcyanür geht wie die Cyanüre des Aethyls, Methyls u. a. m. mit verschiedenen Chloriden, z. B. Titanchlorid, Zinnchlorid, direct Verbindungen ein, die zum Theil krystallisiren.

Phenylwasserstoff.

Zu Seite 437. — Reines Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 Proc. Trinitrophenylsäure, aus einer heiss gesättigten Lösung erhält man eine reichliche Krystallisation einer glänzenden hellgelben Verbindung: $(C_{12}H_5)H + C_{12} H_2 (NO_4)_3 O$, welche in einer Atmosphäre von Benzol durchsichtig bleibt, an der Luft aber augenblicklich Benzol verliert, in Folge dessen auf der Oberfläche der Krystalle allmälig tiefer eingehende, gelbe matte Flecke entstehen, bis zuletzt ein durch leichten Druck zerfallendes Aggregat kleiner Krystalle von Trinitrophenylsäure bleibt (Fritzsche). Jene Verbindung schmilzt zwischen 85° und 90° C. zu einem hellgelben Liquidum. In Alkohol und Aether ist sie ohne Zersetzung löslich, jedoch nicht daraus krystallisirbar. Wasser entzieht ihr

die Trinitrophenylsäure, in der Siedhitze unter Verflüchtigung von allem Benzol.

In dem leichten Steinkohlentheeröl hat Church neben dem Benzol noch einen anderen Kohlenwasserstoff gefunden, von ihm Parabenzol genannt, der mit dem Benzol zwar gleiche Zusammensetzung hat, aber in seinen Eigenschaften mehrfach davon abweicht.

Dieses Parabenzol: $C_{12}H_6$, durch oft wiederholte fractionirte Destillationen von den übrigen Kohlenwasserstoffen getrennt, siedet bei 97,5° C., wird bei — 20° C. noch nicht fest, riecht schwach lauchartig und unangenehmer als reines Benzol. — Wird es allmälig in kleinen Portionen kalt gehaltener Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht hinzugefügt, so lange sich noch davon auflöst, und die Lösung dann in Wasser gegossen, so erhält man eine flüssige Nitroverbindung, welche dem Nitrobenzol sehr ähnlich riecht und auch gleiche Siedetemperatur mit diesem hat. Auch die durch Kochen der Mischung von Parabenzol mit rauchender Schwefelsäure und starker Salpetersäure erhaltene Dinitroverbindung stimmt mit dem Dinitrobenzol überein.

Die durch Auflösen von Parabenzol in dem vierfachen Volumen rauchender Schwefelsäure sich bildende Säure ist mit der unter gleichen Verhältnissen entstehenden Phenylschwefelsäure: $HO \cdot (C_{12}H_5)S_2O_4, O$, gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch, wie eine Vergleichung ihrer Baryt- und Kupfersalze ausweist.

Phenylbromür.

Brombenzol. — Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)Br$. — Es ist eine farblose, bei 150° C. siedende Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie das Benzol. Es ist bei — 20° C. noch flüssig, seine Dampfdichte ist gleich 5,631 gefunden (H. Couper).

Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Bromdämpfen in einen grossen Ballon, worin sich eine kleine Menge siedendes Benzol befindet. Man wendet dazu am besten die S. 1035 beschriebene Vorrichtung an. Sogleich tritt Bromwasserstoffgas in reichlicher Menge auf, welches zugleich mit unverändertem Brom entweicht. Man beendet die Operation, sobald die Flüssigkeit eine der berechneten Quantität entsprechende Menge Brom aufgenommen hat. Das Product wird dann mit Kalilauge geschüttelt, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Phenylbromür wirkt auf essigsaures Silberoxyd selbst bei 200° C. kaum ein. Mit rauchender Salpetersäure erhitzt, verwandelt es sich in Nitrophenylbromür: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}Br$, eine unter 90° C. schmelzende, unzersetzt destillirbare, krystallinische Substanz. — In rauchender Schwefelsäure löst sich das Phenylbromür unter Bildung von Bromphenylschwefelsäure: $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}S_2O_4, O$, die beim Stehen der sauren

Mischung an der Luft sich in Krystallen abgetzt. Diese Krystalle sind sehr zerfliesslich. — Auf Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung der Säure scheidet sich sofort das in Wasser fast unlösliche Ammoniaksalz krystallinisch aus.

Bromophenylbromür: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}Br$ (Dibromobenzol), entsteht, wenn man die vorige Verbindung einige Zeit mit überschüssigem Brom in Berührung lässt. Dabei entwickelt sich fortwährend Bromwasserstoff und die Dibromverbindung scheidet sich in Krystallen aus. Dieselben werden ausgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Die Krystalle sind schöne schiefe rhombische Prismen; sie schmelzen bei 89° C., und die geschmolzene Verbindung destillirt bei 219° C. unverändert über. Auf essigsaures Silberoxyd wirkt sie auch nur sehr langsam ein.

Phenylthionoxyd.

Zu Seite 442. — Ueber dieses Product der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzol hat Gericke (Annal. d. Chemie Bd. 1.., S. 207) eine ausführliche Untersuchung angestellt. Die von ihm gewonnenen Resultate stellen es ausser Zweifel, dass jene Verbindung ein doppelt so grosses Atomgewicht hat, wie S. 442 ihr beigelegt ist. Sie ist als Abkömmling der zweibasischen Schwefelsäure: $(S_2O_4)\,O_2$, zu betrachten, und zwar durch Substitution der ausserhalb des Radicals (S_2O_4) stehenden beiden Sauerstoffatome durch 2 Atome Phenyl entstanden: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}S_2O_4$. Sie wird nebst ihren zahlreichen Derivaten erst später unter den organischen Schwefelverbindungen ausführlicher beschrieben werden.

Nitrophenylnitrür.

Zu Seite 444. — Das Nitrophenylnitrür verwandelt sich durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, ähnlich wie Naphtylnitrür (s. S. 5..) in eine 4 At. Schwefel enthaltende, zweibasische Säure, von Hilkenkamp Dithiobenzolsäure genannt, deren Ammoniaksalz nachher auskrystallisirt. Dasselbe hat die Zusammensetzung:

$$H_4NO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\\H_2N\end{matrix}\right.\right)''\left\{\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Azobenzid.

Zu Seite 446. — Man stellt diesen Körper nach Noble am besten aus dem Nitrobenzol durch Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure dar.

Bringt man 2 Thle. Nitrobenzol, 2 Thle. Essigsäure und 3 Thle. Eisenfeile in einer Retorte zusammen, so erwärmt sich die Masse und das Nitrobenzol wird durch den im *status nascens* befindlichen Wasserstoff vollständig in Anilin verwandelt, welches überdestillirt. Wendet man aber die doppelte Gewichtsmenge Eisenfeile an, so wird neben Anilin Azobenzid gebildet, welches zuletzt übergeht und etwa den dritten Theil des Destillats ausmacht; dasselbe erstarrt in der Vorlage und ist durch Behandlung mit Salzsäure und Umkrystallisiren leicht zu reinigen.

Perbromochinon (Bromanil).

Zusammensetzung: $C_{12}Br_4O_4$. — Diese dem S. 461 beschriebenen Chloranil correspondirende Bromverbindung erhält man nach Stenhouse (Annal. d. Chem. Bd. 91, S. 307) durch Kochen einer Mischung von Trinitrophenylsäure, Wasser und Brom in einer mit Kühlapparat versehenen Retorte. Hierbei zerfällt die Trinitrophenylsäure in Bromanil und sogenanntes Brompikrin: $C_2Br_3(NO_4)$, etwa nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\left[HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_3\end{matrix}\right)O\right]}_{\text{Trinitrophenylsäure}} + 28\,Br = \underbrace{C_{12}Br_4O_4}_{\text{Bromanil}} + \underbrace{6\,(C_2Br_3NO_4)}_{\text{Brompikrin.}} + 6HBr$$

Wenn durch fortgesetztes Kochen das flüchtige Brompikrin überdestillirt ist, so besteht der in der Retorte bleibende Rückstand im Wesentlichen aus einem Gemenge von Bromanil und unzersetzter Trinitrophenylsäure. Letztere wird daraus durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entfernt. Die zuletzt zurückbleibenden rothgelben Krystallschuppen von Bromanil enthalten dann noch eine geringe Menge einer rothen harzartigen Substanz beigemengt, die sich durch Alkohol und Aether, worin sie viel leichter löslich ist als das Bromanil, wegnehmen lässt.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das reine Bromanil in prachtvoll goldglänzenden Krystallschuppen, im Ansehen dem Chloranil oder dem Jodblei sehr ähnlich. Es ist fast unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol oder Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt sehr leicht in schwefelgelben Krystallen.

Aus dem Bromanilin hat Stenhouse noch folgende Verbindungen dargestellt: die Dibromchinonsäure: $2HO\,.\,C_{12}Br_2O_6$ (Bromanilsäure), das Bromanilamid: $C_{12}Br_2(H_2N)_2O_4$, die Bromanilaminsäure und das Tetrabromhydrochinon: $C_{12}(H_2Br_4)O_4$ (Bromhydroanil).

Die Dibromchinonsäure: $2HO\,.\,C_{12}Br_2O_6$ (Bromanilsäure), entspricht der S. 463 beschriebenen Dichlorchinonsäure. Man erhält sie durch Eintragen von Bromanil in warme Kalilauge, worin sie sich rasch

mit Purpurfarbe löst. Bald scheiden sich tief braunrothe Nadeln von dibromchinonsaurem Kali aus, welches in reinem Wasser leicht, aber in der alkalischen Flüssigkeit wie auch in Alkohol unlöslich ist. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung: $2KO . C_{12}Br_2O_8 + 2HO$. Die wässerige Lösung derselben erzeugt in den meisten Salzen der schweren Metalle und auch mit Chlorbaryum rothbraune Niederschläge.

Auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zu der Lösung des Kalisalzes verschwindet die Purpurfarbe und allmälig scheidet sich die Dibromchinonsäure in schön glänzenden, röthlichen Krystallschuppen ab, die nach dem Trocknen bronzefarben erscheinen. Sie ist in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe löslich; die ätherische Lösung ist gelb, wird aber durch Zusatz von Alkohol purpurroth.

Dibromchinonamid: $C_{12}Br_2(H_2N)_2O_4$ (Bromanilamid), entsteht, wenn man Bromanil mit Alkohol und wässerigem Ammoniak erwärmt, oder besser wenn man Ammoniakgas in Alkohol leitet, in dem sich Bromanil suspendirt befindet. Es ist ein braunrothes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Krystallpulver, sublimirt unter theilweisem Verkohlen in braunen Krystallen.

In starkem wässerigen Ammoniak löst sich das Bromanil zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die hernach dibromchinonaminsaures (bromanilsaures) Ammoniumoxyd als tief braunrothe Nadeln absetzt. Die Zersetzung ist die nämliche, wie S. 461 bei der Dichlorchinonaminsäure angegeben. — Aus der wässerigen Lösung dieses Ammoniaksalzes scheidet verdünnte Schwefelsäure, vorsichtig hinzugesetzt, die Dibromchinonaminsäure in fast schwarzen Nadeln ab. Wenn dabei Erhitzung nicht sorgfältig vermieden ist, so tritt Entfärbung ein und es scheiden sich Krystalle aus, welche die Dibromchinonsäure zu sein scheinen.

Tetrabromhydrochinon: $C_{12}(H_2Br_4)O_4$ (Bromhydroanil), dem S. 472 beschriebenen Tetrachlorhydrochinon entsprechend, bildet sich, wenn man zu in Alkohol vertheiltem Bromanil schweflige Säure leitet. Dasselbe löst sich dabei vollständig auf und bei nachheriger Verdunstung des Alkohols scheidet sich das gebildete Tetrabromhydrochinon in farblosen, stark glänzenden Krystallen aus. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt beim Erhitzen und sublimirt leicht als zarte farblose Blättchen.

Hydrochinon.

Zu Seite 466. — Eine interessante Bildungsweise des Hydrochinons hat unlängst Strecker beobachtet (Annal. d. Chem. Bd. 107, S. 228), durch welche dasselbe als Analagon des homologen Saligenins erscheint. Wie nämlich Salicin durch verdünnte Säuren unter Aufnahme der Elemente von 2 At. Wasser in Saligenin und Traubenzucker zerfällt, so

spaltet sich das in den Blättern der Bärentraube enthaltene Arbutin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hydrochinon und Traubenzucker:

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker;}}$$

$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Arbutin}} + 2HO = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Hydrochinon}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}$$

Hydrocarbonjodid (Jodoform).

Zu Seite 603. — Ueber das Verhalten des Jodoforms gegen alkoholische Kalilauge sind von Brüning und später von Buttlerow Versuche angestellt. Uebrigens gehen ihre Meinungen über die Zusammensetzung und Natur des betreffenden Zersetzungsproducts auseinander.

Löst man nach Brüning Jodoform in wenig Alkohol auf, bringt die Lösung mit einer passenden Menge Kalilauge, so dass keine Abscheidung von Jodoform erfolgt, in einer Retorte zusammen, deren aufrecht gekehrter Hals mit dem untern Ende eines Kühlapparates verbunden ist, und erhält die Mischung längere Zeit im Kochen, so bekommt man, wenn hernach etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt wird, ein angenehm aromatisch, dem Chloroform ähnlich riechendes Destillat, welches durch Wasser unter Bildung von Oeltropfen milchig getrübt wird. Diese Oeltropfen vereinigen sich beim Stehen zu einer schweren, röthlich gefärbten Schicht, die durch mehrmaliges Waschen mit Wasser gereinigt, dann über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich rectificirt wird.

Frisch dargestellt, ist diese Verbindung farblos, färbt sich jedoch am Lichte bald röthlich durch etwas ausgeschiedenes Jod. Sie ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, dem es jedoch seinen angenehmen Geruch mittheilt. Sie hat 3,345 specif. Gewicht, 9,55 Dampfdichte, siedet bei 181° C., erstarrt bei — 6° C. krystallinisch.

Brüning hält diese Verbindung für Formyloxydijodür: HC_2OJ_2, und erklärt demnach ihre Bildung sehr einfach durch Austausch eines Atoms Jod gegen ein Atom Sauerstoff. — Nach Buttlerow dagegen ist sie Methylenjodid: $(C_2H_2)J_2$ (s. S. 1030). Wenn auch Beide nicht genau dasselbe Verfahren bei ihrer Darstellung angewandt haben, so ist doch an der Identität der soeben und S. 1030 beschriebenen Substanz nicht zu zweifeln.

Hydrocarbontrinitrid (Nitroform).

Zusammensetzung: $HC_2(NO_4)_3$. — Es ist nach Schischkoff ein farbloser, unter 15° C. fester Körper, in Würfeln oder Rhomboëdern krystallisirend, ziemlich leicht in Wasser löslich, dem es eine dunkelgelbe

Färbung ertheilt. Es riecht sehr unangenehm, schmeckt bitter, ist leicht entzündlich und explodirt bei raschem Erhitzen mit Heftigkeit. Unter gewöhnlichem Luftdruck lässt es sich nicht unzersetzt destilliren.

Man erhält dieses Nitroform, indem man die S. 1010 als Ammon-Trinitromethylür beschriebene Verbindung: $H_4N, C_2 (NO_4)_3$, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei es sich auf der Oberfläche derselben als dünnflüssige, nach dem Erkalten erstarrende Schicht ansammelt. Man hebt die Flüssigkeit mit der Pipette ab und reinigt sie dadurch, dass man sie drei bis vier Mal erstarren lässt und jedesmal das flüssig Bleibende abgiesst.

Das Ammon-Trinitromethylür lässt sich als Nitroform betrachten, worin das Wasserstoffatom durch ein Atom Ammonium ersetzt ist. In diesem Salz, wie überhaupt in den entsprechenden Verbindungen, welche Metalle an der Stelle von Wasserstoff oder Ammonium enthalten und die krystallisirbar, schön gelb, explodirend sind, spielt das Trinitromethyl die Rolle eines Haloïds, und wir sehen hier demnach das Methylradical nach Austausch seiner drei Wasserstoffatome gegen drei Atome Untersalpetersäure zu einem Salzbilder werden.

Essigsaures Cetyloxyd.

Zu Seite 647. — Zusammensetzung: $C_{32}H_{33}O . C_4H_3O_3$. Diese Aetherart entsteht nach Becker durch Behandeln des Cetylalkohols mit Essigsäure und Salzsäure oder Schwefelsäure. Es wird hernach aus der Mischung durch Wasser gefällt und durch Auflösen in Aether und Verdunsten dieser Lösung rein erhalten. Es scheidet sich anfangs ölartig ab, erstarrt aber nach einiger Zeit in niederer Temperatur zu einer nadelförmig krystallinischen Masse. Es schmilzt bei 18,5° C.

Acetylsuperoxyd.

Zusammensetzung: $C_4H_3O_4 = (C_4H_3)C_2O_2, \Theta$. — Diese unlängst von Brodie entdeckte höchst interessante Verbindung ist eine zähe, ungemein stechend schmeckende, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Flüssigkeit, wovon die kleinste Menge, auf die Zunge gebracht, wie Cayennepfeffer brennt. Sie ist sehr leicht zersetzbar. Ein Tropfen davon auf einem Uhrglase erhitzt, explodirt heftig unter Zertrümmerung des Glases in die kleinsten Theile.

Man erhält das Acetylsuperoxyd durch Behandeln von wasserfreier Essigsäure mit Baryumsuperoxyd. Letzteres hat Brodie rein dargestellt durch Ausfällen des in Salzsäure gelösten Superoxyds mit Barytwasser, und Trocknen des Niederschlages im luftleeren Raume. Es gleicht dann im Aeussern der Magnesia. — Man trägt von diesem

Baryumsuperoxyd und wasserfreier Essigsäure äquivalente Mengen in wasserfreien Aether ein. Dies muss sehr allmälig geschehen, da die Mischung von starker Wärmeentwickelung begleitet ist. Die ätherische Lösung wird hernach von dem abgeschiedenen essigsauren Baryt abfiltrirt, darauf zur Entfernung des Aethers bei niedriger Temperatur in einem Destillationsapparat erhitzt, und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser gewaschen. Nach drei- bis viermaligem Waschen mit Wasser hört dieses auf, sauer zu reagiren, und das zurückbleibende Baryumsuperoxyd ist dann rein.

Das Acetylsuperoxyd in Wasser suspendirt, entfärbt schwefelsaure Indigolösung augenblicklich; es oxydirt Manganoxydul sofort höher, und wandelt gelbes Blutlaugensalz in rothes um. Wird es mit Barytwasser übergossen, so entsteht Baryumsuperoxyd und essigsaurer Baryt.

Aldehyd.

Zu Seite 719. — Wird die S. 719 besprochene, durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Aldehyd entstehende Verbindung: $C_4H_4Cl_2$, welche mit dem Aethylenchlorid nur isomer ist, mit Aethyloxyd-Natron behandelt, so tritt 1 At. Chlorwasserstoff aus dieser Zusammensetzung aus und es entsteht die Verbindung: C_4H_3Cl, welche nun mit dem auf gleiche Weise aus dem Aethylenchlorid hervorgehenden Chloräthylen wirklich identisch ist.

Wurtz, welcher jenen Versuch in der Absicht angestellt hat, das Aldehyd so in Acetal (s. S. 728) umzuwandeln, hat ferner gefunden, dass das beim Zusammenkommen von Aldehyddämpfen mit kalt gehaltenem Fünffach-Bromphosphor entstehende, jener Chlorverbindung ohne Zweifel analog zusammengesetzte Product: $C_4H_4Br_2$, welches übrigens wegen seiner leichten Zersetzbarkeit schon bei geringer Wärme nicht hat rein dargestellt werden können, von beigemengtem Phosphoroxybromid aber durch Schütteln mit Eisstücken befreit war, wirklich Acetal liefert, wenn man es mit Aethyloxyd-Natron behandelt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2Br_2 + 2(NaO.C_4H_5O) = \underbrace{2C_4H_5O.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2}_{\text{Acetal}} + 2NaBr.$$

Die Umwandlung des Aldehyds in Acetal gelingt nach Wurtz leichter auf folgende Weise. Man setzt dem Aldehyd sein zweifaches Volumen wasserfreien Alkohol zu, bringt die Flüssigkeit in eine Kältemischung und leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung hinein. Das Gefäss enthält dann zwei Flüssigkeitsschichten; die obere ätherartige besteht aus einer chlorhaltigen Verbindung, die man nach der Formel: $C_4H_5O.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2ClO$ zusammengesetzt betrachten kann. Dieselbe sie-

det bei gegen 97° C., erfährt aber dabei eine partielle Zersetzung. Läss man auf dieselbe Aethyloxyd-Natron einwirken, so erfolgt eine Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$C_4H_5O \,.\, \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2Cl_3O + NaO \,.\, C_4H_5O = NaCl + 2\, C_4H_5O \,.\, \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 \ldots$$

Letztere Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit dem A... überein.

Nachwort.

Es ist über das langsame Erscheinen der einzelnen Lieferungen, und besonders der zweiten Hälfte dieses Bandes vielfach Klage geführt. Je mehr ich selbst dies bedaure, desto lebhafter fühle ich mich gedrungen, mich hier mit ein paar Worten über die Ursachen der mehrfachen Unterbrechungen entschuldigend auszusprechen. Einerseits wurde ich durch lange andauernde Krankheit verhindert, einzelne der Lieferungen rascher einander folgen zu lassen, anderseits wirkte eine Zeit lang auch die Besorgniss hemmend auf den Fortgang meiner Arbeit, dass die S. 567 dargelegte und von da an in den Vordergrund gestellte Hypothese über die Zusammensetzung der fetten Säuren und der verwandten Verbindungen als verfrüht und nicht hinreichend begründet möchte erachtet werden. — Obschon ich selbst von ihrer Richtigkeit mich überzeugt hielt, so fehlte doch, um ihr allgemeine Gültigkeit zu verschaffen, noch der eigentliche Fundamentalbeweis. In dem Bewusstsein, dieses Werk mit der nöthigen Unbefangenheit und Sicherheit erst dann weiter fördern zu können, wenn jener Beweis beigebracht sei, habe ich der experimentellen Lösung dieser Aufgabe längere Zeit hindurch meine Thätigkeit zugewandt. Dicht am Ziele meiner Bestrebungen wurde ich durch Wanklyn's im vorigen Jahre gemachte Entdeckung der directen Umwandlung der Kohlensäure in Propionsäure der Mühe überhoben, jene Versuche fortzusetzen. Ich habe diese Entdeckung mit Freudigkeit begrüsst, theils weil ich, nun im Besitz jenes gesuchten Fundamentalbeweises, meine Zeit wieder ganz auf die Förderung dieses Werkes verwenden konnte, theils auch deshalb, weil dieselbe meiner Ansicht von der Zusammensetzungsweise

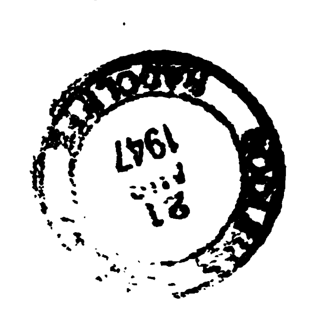
der organischen Verbindungen, dass nämlich diese durchweg auf die unorganischen Verbindungen zu beziehen sind, eine neue kräftige Stütze verleiht.

Der durch neuere Arbeiten gewonnene Zuwachs an chemischen Thatsachen ist, so weit diese mit dem Inhalt der vor ihrem Bekanntwerden erschienenen Lieferungen im Zusammenhange stehen, demselben in Nachträgen zugefügt. Manche darunter sind von nicht unbedeutender Wichtigkeit für die theoretische Chemie; auch habe ich auf Grund einiger dieser neueren Erfahrungen meine früheren Ansichten in einem Punkte wesentlich modificiren müssen, wie S. 738 und 1026 ausführlich erörtert ist.

Um einem vielfach geäusserten Wunsche zu entsprechen, werde ich künftig dem Texte die Angabe der Quellen, aus denen ich geschöpft, und besonders die neuere Literatur beifügen.

Marburg, im Juli 1859.

H. Kolbe.





Zinc F. 1 in ·6 H₂O [illegible] 35

Zinc Cl. 1 in ·33 H₂O. — sol. in alc. & ether [illegible]

Zinc Br 1 in ·25 " " " [illegible]

Zinc I " ·3 " " "

Et Cl, slightly sol. in H₂O; very sol. alc. & ether.

Et Br, almost insol. " " " "

Et I. " "

